

GAVRILESCU ELENA

SURSE DE POLUARE ȘI

AGENȚI POLUANȚI AI MEDIULUI



■ SITECH ■

GAVRILESCU ELENA

**SURSE DE POLUARE ȘI
AGENȚI POLUANȚI AI MEDIULUI**

**Editura Sitech
Craiova
2007**

Referenți științifici:

Prof. univ. dr. Preda Mircea

Prof. univ. dr. Savin Constantin

Descriere CIP a Bibliotecii Naționale

GAVRILESCU, ELENA

Surse de poluare și agenți poluanți ai mediului/Elena Gavrilescu

Craiova, Editura SITECH, 2007

378 pag., 170x240

Bibliogr.

ISBN 978-973-746-462-0

502

© 2007 Editura Sitech Craiova

Toate drepturile asupra acestei ediții sunt rezervate editurii. Orice reproducere integrală sau parțială, prin orice procedeu, a unor pagini din această lucrare, efectuate fără autorizația editorului este ilicită și constituie o contrafacere. Sunt acceptate reproduceri strict rezervate utilizării sau citării justificate de interes științific, cu specificarea respectivei citări.

© 2007 Editura Sitech Craiova

All rights reserved. This book is protected by copyright. No part of this book may be reproduced in any form or by any means, including photocopying or utilised any information storage and retrieval system without written permission from the copyright owner.

Editura SITECH din Craiova este acreditată de C.N.C.S.I.S. din cadrul Ministerului Educației și Cercetării pentru editare de carte științifică.

Editura SITECH Craiova

Str. Romul, Bloc T1, Parter

Tel/fax: 0251/414003

Tehnoredactare computerizată:

Gavrilescu Bogdan Filip

Gavrilescu Marius Alexandru

Coordonator tehnoredactare:

Gavrilescu Mihaela Ioana

INTRODUCERE

Secolul al XXI-lea se caracterizează printr-o dezvoltare fără precedent a sistemului socio-economic (antroposfera), componentă importantă a biosferei dominată de necesitățile biologice și culturale ale omului. Creșterea continuă a populației umane și, implicit, a nevoilor sale materiale și energetice a condus la perturbări tot mai accentuate ale fluxurilor energetice și materiale. La acest început de secol, societatea umană se caracterizează pe lângă ratele foarte mari de schimb a informației și a bunurilor și de o dependență vitală de sursele energetice și materiale și de locuri de depozitare a acestora și a deșeurilor. Discuțiile științifice referitoare la viitorul antroposferei sunt dominate, printre altele și de concepte precum calitatea mediului și poluarea.

Poluarea ecosferei are drept consecințe modificări structurale și funcționale ale ecosistemelor afectate. Prin urmare, cunoașterea științifică a modalităților de poluare și a efectelor sale asupra ecosistemelor ecologice reprezintă o condiție obligatorie și un imperativ pentru asigurarea calității mediului și luarea unor măsuri eficiente de prevenire a contaminării sale.

În acest context trebuie definiți anumiți termeni, cum ar fi: poluant și contaminant, ambii referindu-se la compuși chimici ce se găsesc peste nivelele considerate ca normale în orice componentă a mediului. Dificultatea constă în a stabili ce poate fi considerat ca nivel normal. Pentru majoritatea compușilor chimici și de sinteză cum sunt pesticidele, orice valoare detectabilă este anormală deoarece acești compuși nu se găseau în mediu, înaintea utilizării lor de către om. Pe de altă parte, compușii chimici precum metalele grele, oxizii de azot și sulf, metilmercurul, hidrocarburile aromatice erau prezenți în mediu înainte de apariția civilizației umane. Deoarece concentrațiile acestora variază în spațiu și timp, este dificil de stabilit care sunt valorile lor normale de variație. Există și alte dificultăți în stabilirea deosebirilor dintre cei doi termeni.

Termenul de poluant este folosit pentru a indica acei compuși care au efect dăunător asupra mediului, în timp ce contaminantul nu este considerat dăunător. Nu există însă un acord general a ceea ce poate fi considerat dăunător pentru mediu și ce nu. Pentru a minimiza acest probleme este recomandabilă folosirea termenului de poluant pentru ace compuși chimici ce depășesc nivelurile normale ale fondului. Datorită problemelor existente în demonstrarea efectelor dăunătoare în teren, termenii poluant și contaminant pot fi folosiți ca sinonime deoarece numai în cazuri rare se poate spune că un contaminant nu are efecte dăunătoare asupra mediului în nici o situație. Atunci când nu se face nici o referire la capacitatea unui compus de a provoca efecte dăunătoare asupra mediului se folosește termenul de compus chimic al mediului.

Etiologic, *a polua* înseamnă a vicia, a degrada, a profana. Termenul este utilizat tot mai frecvent pentru a desemna ansamblul de compuși chimici eliberați în întreaga ecosferă ca urmare a desfășurării activităților umane. Sunt considerați *poluanți* toți „*acei compuși care, prin efectele directe sau indirecte, alterează repartitia fluxului de energie, nivelul de radiații, constituția fizico-chimică a mediului natural și abundența speciilor*” (Ramade, 1992 – *Raport al Casei Albe*, 1965). În această categorie sunt incluși atât compușii creați de civilizația modernă, cât și compușii (anorganici și organici existenți în natură, ale căror fluxuri au fost crescute de diferiți factori – de obicei de origine antropică: oxizi ai carbonului, sulfului și azotului, azotați, fosfați, toxine bacteriene legate de fluxul industrial, de alimente etc.

Fenomenul de poluare este strict legat de dezvoltarea sistemului socio-economic. Primele surse de poluare au constat în contaminarea microbiologică a apelor de către deversările de origine menajeră, mai rar de cele provenite în urma prelucrărilor de metale neferoase (în epoca primitivă). O lungă perioadă de timp, până în secolul al XVIII-lea, poluările au fost totuși limitate. Dezvoltarea fără precedent a sistemului socio-economic înregistrată după apariția industrializării a dus la agravarea problemelor de poluare. Emisiile industriale și urbane și acumularea deșeurilor, formate în urma consumurilor populației și ale industriei, reflectă fidel procesul tehnologic.

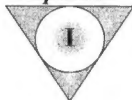
Lucrarea de față are ca punct de plecare necesitatea unei corelări a aspectelor complexe și cu largi implicații pe care le ridică problema poluării mediului datorată activităților umane în general.

Lămurirea maselor, educarea și convingerea lor pentru protecția mediului se face în primul rând în școală. Educația este cheia oricărei

politici a mediului înconjurător, deoarece ea trezește conștiința ecologică și sentimentul de răspundere pentru păstrarea nealterată a mediului.

Educația reprezintă esența individului și este cea care îi conferă posibilitatea de a fi managerul propriei sale vieți, capabil să ia decizii raționale, să facă față schimbărilor neașteptate și să depășească cu inteligență piedicile. Ritmul accelerat de evoluție al societății contemporane pune în față universităților, noi cerințe, iar datorită învățământului românesc este să fie flexibil, adică să se adapteze rapid la noile cerințe și să ofere societății specialiști de înaltă clasă. Rolul învățământului românesc în problema protecției mediului nu se rezumă numai la pregătirea de specialiști, această problemă are și o latură educativă. În acest sens, noi trebuie să educăm tânăra generație, pentru protejarea spațiului în care trăim.

Acest prim volum va fi completat cu măsurile de prevenire și combatere a poluării mediului și implicațiile pe care agenții poluanți le au asupra sănătății populației.

Capitolul

SURSE DE POLUARE ȘI POLUANȚI AI ATMOSFEREI

1. Noțiuni privind poluarea aerului

Poluarea atmosferei prin impactul ei asupra biosferei, dar și asupra apei și solului constituie una din problemele majore ale societății umane ale acestui început de mileniu.

Cunoașterea condițiilor de viață, din cadrul fiecărui factor de mediu (sol, aer, apă), conduce la o protecție eficientă a mediului. Pentru aceasta este însă necesar să se cunoască sursele de poluare respectiv poluanții care ar putea prejudicia dezvoltarea vieții și impactul lor asupra mediului. Toate aceste cunoștințe conduc în final la luarea de măsuri de prevenire și combatere a poluării factorilor de mediu și a creării de condiții propice vieții pe pământ.

Aerul atmosferic este unul dintre factorii de mediu greu de controlat, deoarece poluanții odată ajunși în atmosferă se disipează rapid, și nu mai pot fi practic captați pentru a fi epurați - tratați.

Învelișul gazos reprezentat de atmosfera terestră constituie unul dintre factorii esențiali ai existenței vieții pe pământ. Dintre componenții aerului, oxigenul este indispensabil respirației vegetale și animale, fenomenul de oxidare reprezentând principala sursă de energie în procesele vitale. Bioxidul de carbon din aer intervine în asimilația clorofiliană, iar azotul atmosferic reprezintă una din verigile circuitului azotului în natură.

Compoziția normală a aerului cuprinde (în vol. % atmosferă uscată): azot 78,09%, oxigen 20,95%, argon 0,92%, bioxid de carbon 0,03%. Acest amestec de gaze reprezintă peste 99,99% din compoziția aerului. Restul de circa 0,01% este alcătuit din alte gaze ca neon, heliu, metan, kripton, xenon, ozon, hidrogen, radon. La acestea se adaugă proporții variabile de vapori de apă (în medie 0,2-3%).

Din punct de vedere sanitar prezintă importanță oscilațiile în concentrație ale oxigenului și bioxidului de carbon, substanțe cu rol deosebit în schimbul de gaze de la nivelul plămânului.

Înțelegem prin *poluarea aerului* prezența în atmosferă a unor substanțe străine de compoziția normală a aerului, care în funcție de concentrație și/sau timpul de acțiune provoacă tulburări ale sănătății omului, creează disconfort populației dintr-un teritoriu, afectează flora și fauna sau alterează mediul de viață al omului. Rezultă din această definiție că - pentru a putea fi considerați poluanți - substanțele prezente în atmosferă trebuie să exercite un efect nociv asupra omului sau a mediului său de viață.

1.1. Sursele de poluare a atmosferei

Sursele de poluare ale atmosferei sunt foarte numeroase și diferențiate. Aprecierea efectelor rezultate din poluarea atmosferei se face în mod diferențiat în funcție de tipul și caracteristicile sursei de poluare și de mecanismul de răspândire a acestor poluanți în atmosferă. Clasificarea surselor de poluare a atmosferei se face după mai multe criterii:

- originea agenților de poluare;
- forma sursei;
- mobilitatea sursei;
- înălțimea la care se face emisie;
- regimul de funcționare;
- tipul de activitate.

1.1.1. Clasificarea surselor de poluare după origine

Sursele de poluare a atmosferei se clasifică în surse naturale și surse artificiale (Tabel 1.1).

Tabel 1.1

Clasificarea surselor de poluare după origine

Categoria	Sursa	Procesul generator de poluare	Agenții poluanți
Surse naturale	Sol	- erodare eoliană climatică; - descompunere de reziduuri de origine animală sau vegetală (cadavre, dejecții); - furtuni de praf și nisip;	- particule materiale; - particule minerale; - oxizi de siliciu; - gaze (CO_2 , H_2S , NH_3);
	Plante	- producerea și eliberarea de particule;	- granule de polen; - spori de mucegai;
	Vulcani	- erupții, emanații	- particule, gaze, vapori, cenușă; - compuși cu sulf; - oxizi de azot și carbon;

	Radiații cosmice și terestre	- radioactivitate terestră și cosmică	- radionuclizi emiși de roci (^{226}Ra , ^{228}Ra);
Surse artificiale sau antropice	Industria energetică	- transport, depozitare, preparare și ardere de combustibili, îndeosebi cei cu impurități	- pulberi de minereu și fier; - oxizi de fier, siliciu, mangan;
	Întreprinderi siderurgice	- combustibili, transport, depozitare, topire și rafinare de minereu și metale, combinarea în aliaje cu alte metale	- gaze, fenoli, hidrocarburi policiclice;
	Întreprinderi de metale neferoase	- preparare, topire și rafinare de minereuri și metale neferoase; - combinare de aliaje, topire și turnare	- pulberi; - vapori de oxizi metalici, de Pb, Zn, Cu, Be, As, Sb, Cd, Hg; - gaze;
	Fabrici de ciment	- transport, prepararea materiilor prime; - arderea și măcinarea clincherului; - încărcarea și transportul cimentului;	- pulberi de materii prime, ciment cu conținut de SiO_2 ;
	Fabrici de materiale de construcții	- transport; - măcinare; - prelucrare; - ardere.	- pulberi netoxice fibrogene; - azbest;
	Uzine chimice de produse anorganice	- obținere de acizi (clorhidric, fosforic, azotic, sulfuric); - obținere de clor; - obținere de alcali (NaOH , KOH , NH_3) - îngrășăminte minerale; - fibre de vâscoză;	- eliberare de gaze (SO_2 , SO_3 , H_2S , HF , Cl_2 , CS_2); - eliberare de vapori (HCl , HNO_3 , NH_3); - eliberare de particule;
	Uzine chimice de produse organice	- rafinarea petrolului și obținerea de produse din petrol; - depozitări, transport de coloranți și medicamente, mase plastice, pesticide, detergenți, cauciuc;	- hidrocarburi; - solvenți; - esteri; - alcooli; - fenoli; - mercaptani; - negru de fum;
	Uzine de hârtie și celuloză	- transport, măcinare produse de pastă înălbire	- pulberi; - SO_2 ; - Cl; - Mercaptani;
	Industria alimentară și produse animaliere	- transport, depozitare, prelucrare materii prime, intermediare și finite;	- pulberi; - substanțe odorante;
Arderi	Crematorii de	- transport, depozitare, uscare,	- particule, substanțe

reziduale	bloc, cartier, oraș	ardere	odorante, cenușă.	fum,
Transporturi	Autovehicule	- tanc, carburator, eșapament	- CO, CO ₂ , NO _x , Pb; - Fum; - Hidrocarburi; - Particule; - Aldehide;	
	Locomotive	- ardere incompletă - combustibili	- fum; - COO, CO ₂ , SO ₂ , H ₂ S; - hidrocarburi	
	Nave	- ardere incompletă; - combustibili	- fum; - COO, CO ₂ , SO ₂ , H ₂ S; - Hidrocarburi	
	Avioane	- combustii de diferiți combustibili superiori	- vapor; - hidrocarburi; - oxizi de azot; - aldehide;	
Casnice	Sisteme de încălzire	- combustii de diferiți combustibili	- cenușă; - fum; - CO, CO ₂ , SO ₂ .	
Tutun	- țigări - pipă	- fumat	- CO; - Fum; - Hidrocarburi; - Nicotină; - Oxizi de azot; - Pb.	

1.1.1.1. *Sursele naturale și poluanții specifici ai aerului* nu provoacă decât în mod excepțional poluări importante ale atmosferei. Cea mai comună dintre poluările naturale este poluarea cu pulberi provenite din erodarea straturilor superficiale ale solului, ridicate de vânt până la o anumită altitudine. Furtunile de praf pot constitui uneori factori de poluare care pot influența sănătatea populației. În anumite condiții meteorologice s-au semnalat transporturi masive de praf, de sol, până la distanțe apreciabile de locul de producere. Alte surse sunt: omul și animalele (prin procesele fiziologice evacuează CO₂ și viruși), plantele (eliberează fungi, polen, substanțe organice și anorganice), solul (pulberi, ca urmare a eroziunii, viruși), apa (în special cea marină prin aerosoli încărcăți cu săruri), descompunerea materiilor organice vegetale și animale (CH₄, NH₄, H₂S, NH₃, CO₂, etc), vulcanii (prin cenușă, compuși de sulf, oxizi de azot și carbon), incendiile maselor vegetale (cenușă, oxizi de azot, sulf, carbon, etc.), radioactivitatea terestră și cosmică (prin radionuclizi emiși de roci ²²⁶Ra, ²²⁸Ra și descendenți și de proveniență cosmică ¹⁰Be, ³⁶Cl,

^{14}C , ^3H , ^{22}Na , etc), descărcările electrice (prin generarea de ozon la altitudini mici).

Vulcanii. Prin pulverizarea lavei vulcanice în timpul erupției se poluează atmosfera cu pulberi solide, gaze și vapori, uneori deosebit de toxici prin conținutul lor mare în compuși ai sulfului. Vulcanii activi poluează continuu atmosfera prin produsele gazoase emise prin cratere și crăpături numite fumorole. Cea mai puternică erupție s-a produs în Indonezia în 1883, a vulcanului Krakatoa, când a fost proiectată în atmosferă o cantitate de $50 \times 10^6 \text{ t}$ material vulcanic, comparativ cu $4 \times 10^6 \text{ t}$ pulbere obținută prin activitatea omului. Această erupție a produs o scădere cu 10% a transparenței atmosferei pe parcursul mai multor luni. Totodată, pulberile emanate pot produce scăderea temperaturii medii la suprafața solului cu 1°C și cu 1°F .

Furtunile de praf provocate de uragane, cicloane, trombe asociate cu eroziunea solului produc poluarea atmosferei pe o mare întindere ce poate să cuprindă mai multe țări, putând trece de pe un continent pe altul. Pulberea poate fi ridicată până la mare înălțime, iar odată ajunsă într-o zonă anticiclonică începe să se depună. S-a estimat că în fiecare an atmosfera poartă peste 30.000.000 t praf, ceea ce a produs de-a lungul timpului îngroparea atâtor vestigii ale antichității. Zonele cele mai supuse unor astfel de fenomene sunt: Africa de Nord și de Sud, Asia Centrală, Centrul și Sudul Americii de Nord și Centrul Australiei, în aceste zone vânturile fiind puternice și calde: *Simunul*, *Harmatanul*, *Khamsin*. Astfel *Simunul* produce furtunile de nisip din Sahara și trece peste Mediterană în Europa sub numele de *Sirocco*.

Ceața apare de obicei în vecinătatea mărilor și oceanelor care aduc în atmosfera continentală sare sub formă de cristale, ce constituie nucleeele de condensare a vaporilor de apă. Principalele săruri sunt: KCl , NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 , KBr . Ceața este frecventă și în zonele continentale, în Anglia fiind principala sursă a formării smogului reducător acid, care este deosebit de dăunător sănătății.

Eroziunea eoliană este accentuată în zonele de stepă, a căror soluri au o textură nisipoasă sau constituită din particule fine de aluviuni în perioadele de secetă. Despăduririle masive au expus solul la eroziune, aceasta reprezentând una dintre marile catastrofe ecologice, rezultat al acțiunii omului. La scară globală a fost estimat că în absența unor măsuri eficace, eroziunea solurilor va conduce la pierderea a 20% din suprafața totală a terenurilor cultivabile în lume până în anul 2010. Acestea vor fi transportate pe fundul bazinelor de apă. Pulberile de praf, îngreunează respirația și vederea, reduce radiația solară, transportă spori și ouă de

paraziți. Mici cantități de pulberi meteorice pătrund în mod constant și continuu în atmosferă. După evaluările efectuate de NASA se estimează pătrunderea în atmosfera terestră a 10.000 t/zi pulberi. Acestea se depun cu o viteză extrem de mică deoarece au dimensiuni de ordinul micronilor. Comparând la diferite altitudini concentrația particulelor de origine terestră cu cea extraterestră s-a putut afirma că, de la 10 km în sus aerosolii de origine extraterestră este preponderenți.

Descompunerea reziduurilor organice poate fi produsă prin descompunerea anaerobă sau aerobă, enzimatică sau bacteriană a reziduurilor ca: frunze, deșeuri organice industriale sau alimentare, dejecții umane și animale, cadavre, rezultând NH_3 , H_2S , CO_2 .

Descompunerea anaerobă se numește putrefacție, în urma căreia sunt puse în libertate unele substanțe toxice, rău mirositoare și inflamabile: CH_4 , NH_3 , H_2S . De aceea, pătrunderea în excavații trebuie să se facă cu multă precauție. Digestia nămolului în bazine, în stațiile de curățare, în rampele de gunoi, în canale, în apele stătătoare, în gropi septice, poate dura ani și zeci de ani, urmate de creșterea presiunii gazelor, ce poate produce explozii și incendii la o distanță uneori depărtată de sursă.

Particulele vegetale sunt reprezentate de polenuri, ciuperci, spori, mușcagii, alge și fermenți, fiind produse de ierburi și arbori. Microbiologia și inframicrobiologia se ocupă de studiul infestării aerului și efectele alergice ale acestor particule. Astfel, polenurile au diametre de 10-15 microni, fiind identificate până la altitudini de peste 12.000 m, iar sporii și ciupercile până la 1600 m. Concentrația maximă la 45 m s-a aproximat în lunile iulie și august. Particulele vegetale sunt mult mai periculoase decât particulele de praf, deoarece o singură particulă poate declanșa îmbolnăvirea mai multor organisme vii. Aceste particule, alături de virusuri, bacterii și microbi reprezintă principalii poluanți patogeni ai aerului.

Ionizarea atmosferei este rezultatul formării unui surplus de ioni pozitivi și negativi, în diferite zone, în care oamenii își desfășoară activitatea. Studii recente au arătat că, de fapt, există o dependență între schimbările meteorologice și ionizarea atmosferei, acestea ducând la accidente cardiovasculare, reacții enzimatice exagerate care suprasolicitează organismele bolnave. Cauza principală a ionizării straturilor înalte ale atmosferei o constituie intensificarea activității solare în anumite perioade de timp, iar a straturilor inferioare, micșorarea sau perforarea stratului de protecție a pământului, ozonosfera, lăsând astfel cale liberă radiațiilor ultraviolete, cu acțiune ionizantă. Echilibrul electric al atmosferei poate fi

perturbat și de activitatea umană, prin instalații și materiale radioactive, linii de înaltă tensiune etc., aceasta fiind de fapt prima etapă în cadrul procesului de poluare electrică. Următoarea etapă constă în separarea ionilor formați concomitent, aceasta având la bază gradientul electric vertical, natural al pământului, perturbat de dinamica atmosferei și de concentrarea selectivă a sarcinilor pe suprafața particulelor de pulberi existente sau eliminate în atmosferă de diferite surse. S-a demonstrat că: ionii negativi au rol benefic pentru sănătatea umană (în cazul O_2 aceștia au efecte inverse, accelerând transportul O_2); ionii pozitivi ai CO_2 diminuează frecvența bătailor ciliilor traheii, provocând fenomene de vaso-contrakție și o mărire a frecvenței respiratorii. Ionizarea controlată a incintelor de lucru și a camerelor spitalelor cardiologice a devenit o prioritate, fiind deja comercializate ionometre pentru măsurarea gradului de ionizare, precum și generatoare de ioni capabile să corecteze în spații reduse dezechilibrul ionic.

Reacțiile chimice din atmosferă. Aerul din atmosferă acționează asupra poluanților prin acțiunea oxidantă datorată oxigenului pe care îl conține. Unii poluanți își păstrează integral identitatea după pătrunderea lor în atmosferă, ceilalți având tendința de a trece în compuși cât mai stabili, prin reacții chimice, facilitate de prezența radiațiilor solare, temperaturii, oxigenului, vaporilor și picăturilor de apă, dar și particulelor solide și lichide care diluează concentrația poluanților gazoși. Alte particule joacă rol de catalizatori de suprafață.

Radioactivitatea cosmică e posibil să fie responsabilă de mutații genetice, ce au condus la evoluția ulterioară a speciilor animale și vegetale spre fauna și flora actuală. Iradierea pământului cu raze cosmice depinde de câmpul magnetic terestru ca de exemplu, centurile magnetice Van Allen ce-l înconjoară. Acesta joacă rol de depozitor și selector al razelor cosmice. De asemenea atmosfera și scoarța terestră se comportă ca ecrane împotriva radiației. În stratosferă pericolul de iradiere este mai mare decât în troposferă, datorită furtunilor magnetice, cauzate de activitatea solară intensă. Omul nu este supus numai iradierii externe, prin componenta cosmică, ci și contaminării cu substanțe radioactive, care se află în mediul său de existență – componenta telurică.

Radiația telurică este cauzată de prezența în scoarța pământului a numeroase elemente radioactive care emit continuu radiații ionizante (α , β , γ). Cele mai radioactive elemente, sunt cele de la sfârșitul tabelului periodic al elementelor, între (Tl) și (U), (Tl, Pb, Bi, Po, At, Fr, Ra, Ac, Th, Pa); după (U) urmează (Np) și (Pu) ce se găsesc în minereurile bogate în uraniu (pehblendă, carnotită) în cantități mici de ordinul 10^{-14} g/g

minereu. Acestea s-au format din uraniu, din captare de neutroni, proveniți fie din fisiunea naturală a uraniului, fie din reacțiile nucleare provocate de razele cosmice asupra straturilor de la suprafața zăcămintelor. Unii radioizotopi sunt produși prin acțiunea razelor cosmice asupra azotului; de fapt, are loc acțiunea neutronilor obținuți prin separație de către radiația cosmică.

Unele elemente, cum ar fi ^{90}Sr și ^{137}Cs ajung în atmosferă în urma exploziilor nucleare și din deșeurile radioactive; ele vor substitui calciul, respectiv potasiul, din materia vie prin lanțurile trofice. Cum perioadele lor de înjumătățire sunt destul de mari, de 28, respectiv 32 ani, vor iradia organismele timp îndelungat, periclitându-le sănătatea.

1.1.1.2. Surse artificiale sunt mult mai importante, înmulțirea acestora constituind cauza pentru care protecția aerului reprezintă o problemă vitală a lumii contemporane. Aceste surse sunt o urmare a activității omului, progresului, societății, în primul rând procesului de industrializare și urbanizare, având drept fenomen de însoțire poluarea mediului - implicit și poluarea aerului. Industria reprezintă la ora actuală cea mai importantă sursă de poluare a planetei, pornind de la poluarea locurilor de muncă și până la perturbarea echilibrelor ecologice ale planetei. Poluarea la locul de muncă este foarte frecventă și are drept scop apariția de boli profesionale. Capacitățile de producție au crescut din punct de vedere al puterii instalate - de la 200 MW la 5000 MW. Paralel cu această creștere vertiginoasă au evoluat și posibilitățile tehnice de epurare a evacuărilor de pulberi - 75% din acestea fiind reținute prin diferite metode de filtrare. Tehnologia învechită, care nu beneficiază de condiții favorabile pentru autopurificare reprezintă principala problemă a protecției mediului. O altă sursă de poluare o reprezintă materialele produse de diferiți agenți poluanți: cărbuni, minerale, impurități din aceste materii (sulf, arsen, mercur), substanțe intermediare, produse finite (ciment, negru de fum, clor).

Dacă ne referim la câteva surse preponderent poluante, nu putem exclude *industria termoelectrică* poluatoare prin combustie, produsă de: instalațiile de încălzire centrală și domestică, mijloacele de transport, instalațiile de distrugere prin ardere a deșeurilor. Poluarea produsă de termocentrale (acestea produc 80% din necesarul de energie electrică utilizând combustibili fosili) este strâns legată de cantitatea de cenușă rezultată din cărbunii superiori (5-10%), iar din cei inferiori (40-50%), reprezentând de altfel unul din criteriile cantitative de apreciere a calității cărbunilor. Printr-o combustie incompletă a cărbunilor, gazele rezultate sunt bogate în cenușă, funingine și particule de cărbune nears. Particulele

fine de funingine provin din tratarea gudroanelor și hidrocarburilor, atât din cărbuni cât și din țiței. Acestea se pot aglomera, putând atinge dimensiuni de ordinul milimetrilor. Datorită suprafeței lor specifice mari, absorb hidrocarburile aromatice policiclice (HPA), oxizi acizi și acizi, ca dovadă funinginea are un caracter acid.

O altă poluare determinată de industria termoelectrică o reprezintă arderea incompletă a carbonului până la CO, prezentând următoarele dezavantaje: degajă o cantitate de 3,5 ori mai mică de căldură decât o ardere completă și conduce la un gaz toxic. Cu cât raportul CO_2/CO este mai mare, cu atât randamentul arderii este mai bun. În instalațiile moderne, cantitatea de CO scade aproape de 0, aceasta reprezentând obiectivul fiecărui tehnolog. Hidrocarburi policiclice aromatice (HAP) sunt absorbite și concentrate pe funingine.

Poluarea mai poate fi produsă de sulful conținut în cărbuni în proporție de 0,6-6%, petrol 0,1-4%, care se regăsește sub formă de sulfati în cenușă, iar cel organic și în sulfuri. Aceștia au acțiune puternic corozivă asupra materialelor metalice cu care vin în contact, scoțându-le timpuriu din uz. Problema poluării atmosferei cu acizi ai sulfului este numai parțial rezolvată, prin spălarea cărbunelui și înălțarea coșurilor de emisie la 200 m. Aceste măsuri sunt insuficiente, ca dovadă că poluarea cu SO_2 a atmosferei se resimte până la 8-10 km în jurul termocentralelor cu tehnologie învechită.

Oxizii azotului provin din reacția dintre oxigen și azotul din aer la temperatura de combustie sau la temperaturi mai înalte. Industria termoelectrică este responsabilă de 50% din cantitatea de NO_x ce poluează atmosfera, restul provenind din mijloacele de transport. Aceeași industrie este responsabilă și pentru poluarea cu arsen provenit din combustia cărbunelui. Oxidul de azot, alături de compușii organici volatili, este și un precursor al ozonului de la nivelul solului și a altor poluanți fotochimici.

Industria siderurgică poluează atmosfera cu pulberi și gaze, datorită impurităților existente în materia primă (minereu de fier) și datorită operațiilor tehnologice neermetice. Tehnologia din siderurgie prezintă într-o fază inițială două operații: deconcentrarea minereului în compuși utili (aglomerarea) și deconcentrare în carbon a cărbunilor (cocsificarea). În urma acestor procese este elaborată fonta și oțelul, care apoi în turnătorii sunt transformate în diferite produse. Poluarea cu pulberi se produce la încărcarea și descărcarea benzilor care transportă minereul, iar cu gaze (SO_3 , CO_2) în timpul expunerii la foc. Sistemele de epurare rețin pulberile, în timp ce gazele sunt evacuate în atmosferă. Cocsificarea

constă în încălzirea (1000°C) în absența aerului a cărbunilor în scopul eliminării substanțelor volatile și îmbogățirii în carbon. Aceasta urmărește: mărirea puterii calorice prin creșterea conținutului în carbon (95%) și a rezistențelor mecanice, evitarea aprinderii explozive, la temperaturi scăzute, specifică compușilor volatili din cărbuni, apoi încălzirea este urmată de încărcarea în vagoane și răcirea cu apă. Pentru obținerea cocsului se folosește uilă cocsificabilă, având un conținut mare de bitum natural și compuși fuzibili, care se topesc în timpul procesului de cocsificare – constituind, de fapt, liantul ce aglutinează praful de cărbune. În procesul de elaborare a fontei, din minereul de fier, cocs și fondant la 1500°C , poluarea este mai mică, deoarece pulberile și gazele rezultate trec prin caupere pentru recuperarea căldurii, în scopul preîncălzirii aerului îmbogățit în oxigen (la 1000°C) ce se introduce în proces. Pulberile rezultate după filtrare sunt reintroduse în proces. În elaborarea oțelului, prin oxidarea impurităților din fonta topită, se produce poluarea atmosferei cu pulberi (fum roșu), CO , SO_3 , compuși ai fluorului, compuși ai arsenului, degajări de acroleină și fenoli etc.

Industria metalurgică poluează prin sulfuri în urma tehnologiei aplicate pentru obținerea metalului din minereu. Cele mai multe minereuri sunt supuse mai întâi operației de concentrare în componenți utili, prin îndepărtarea componentilor nefolositori (sterilul). Separarea se realizează prin operațiuni mecanice, după care urmează tratarea minereului pulverizat, sub agitare continuă, cu un curent de apă, cu un ulei mai ușor decât apa și un spumant, timp în care sterilul se depune. În cazul zincului, îmbogățirea în minereu util se face prin procedee pirometalurgice (prăjire). În funcție de natura lor (oxizi, sulfuri) concentratul se supune fie unei reduceri cu carbon (pentru oxizii de fier și staniu), fie unei prăjiri oxidante (pentru sulfurile de zinc, plumb, cupru), cu aer, când metalele sunt transformate în oxizi, iar sulful în SO_2 . În etapele în care se folosește topirea din cadrul proceselor tehnologice, vaporii de metale formează cu aerul un aerosol ce se răspândește până la mare distanță. Unii dintre vaporii au o toxicitate mare (plumbul și mercurul). După procesul de rafinare, diferiții reducători adăugați reacționează cu impuritățile. Dintre metalele neferoase cele mai toxice pentru organismele vii sunt plumbul, mercurul și arsenul.

Industria materialelor de construcții. Pentru producerea materialelor de construcții se folosesc cantități mari de roci naturale, concasate, măcinate și arse la diferite temperaturi. În cursul acestor procese se produce o cantitate mare de pulbere, de obicei netoxică. Industria cimentului reprezintă ramura cea mai poluantă. Cimentul este

obținut din calcar și argilă arse la 1500°C . Materialul obținut se numește clincher de ciment, care se macină cu 3-5% ghips și eventual cu o serie de materiale refolosibile (zgură, cenușă, calcar). De-a lungul procesului tehnologic sunt emise în atmosferă mari cantități de pulberi, cu toate că fluxul tehnologic presupune și epurarea efectuată de electrofiltre. În acest sens sunt aplicate două procese tehnologice: *procedeul uscat*, în care materiile prime sunt deshidratate în uscătoare și măcinate în mori, și *procedeul umed* unde materiile prime sunt amestecate cu apă și măcinate, pe cale umedă, după care pasta este trecută în cuptoare rotative. Din punct de vedere al poluării, în procedeul uscat cantitatea de pulberi emise este cu 25-50% mai mare față de cea din procedeul umed. După cum am amintit, epurarea pulberilor se face cu electrofiltre, totuși, 0,3-0,5% din materia primă este eliminată în atmosferă, față de 10% în lipsa instalațiilor de filtrare. Procentul de pierderi este mic, dar raportat la peste jumătate de miliard de tone pe an, cât reprezintă producția mondială, cantitatea devine considerabilă. Pulberile separate în electrofiltre sunt reintroduse în ciclul de producție.

Un alt poluant rezultat din industria materialelor de construcții îl reprezintă oxidul de magneziu (magnezitul) care se obține prin arderea carbonatului de magneziu la 1600°C . Este utilizat în compoziția materialelor refractare, datorită temperaturii lui mari de topire.

Alți poluanți rezultă în urma obținerii ipsosului, varului, ceramicii și sticlei, atmosfera fiind poluată tot cu pulberi bogate în silicați și sulfati de aluminiu. Atmosfera mai poate fi poluată cu funingine și hidrocarburi rezultate în urma utilizării biturilor pentru hidroizolații și îmbrăcămințile rutiere. Azbestul utilizat în construcții sub formă de fibre, datorită rezistenței lui mari la temperaturi, este eliberat în atmosferă de fabricile ce produc azbest și azbociment.

Industria chimică prelucrează o gamă largă de materii prime, pornind de la minerale până la produși de sinteză: gaz metan, cărbune, petrol, gaze de sondă, produse petroliere, gaz de sinteză. Poluanții eliminați în aer și apă sunt fie cei comuni tuturor industriilor (pulberi, SO_2 , CO), fie poluanți specifici, deosebit de toxici și corozivi, pentru care se iau măsuri de epurare obligatorii, numai că acestea nu sunt întotdeauna suficient de eficace.

Principalii poluanți provin de la fabricile producătoare de acizi, care folosesc ca materie primă mineralele ce conțin nemetalul din compoziția acidului: sulf, clor, azot, fosfor, fluor. Acizii sunt utilizați aproape în toate ramurile industriei și mai ales la obținerea îngrășămintelor. De exemplu, acidul clorhidric ca și cel sulfuric, chiar

dacă se obțin prin metode diferite, produc arsuri grave lucrătorilor ce-i manipulează în diferite scopuri, cum ar fi: obținerea îngrășămintelor, fabricarea mătăsii artificiale, atelierele de încărcare a acumulatorilor (aerosolii de H_2SO_4), decaparea fontei, a oțelului și a altor aliaje (operația are loc la cald, cu degajare de H_2 care antrenează și H_2SO_4), rafinarea petrolului, obținerea alcoolului din alchene. Acidul sulfuric prezintă mare aviditate față de apă, adică scoate din substanțele organice (piele, plastic, țesături) hidrogenul și oxigenul sub formă de apă, în urma căreia produsul se îmbogățește în carbon (se carbonizează). De aceea, H_2SO_4 concentrat este considerat cel mai vătămător acid pentru masa vie, producând arsuri deosebit de grave. În procesul tehnologic de epurare, aerosolii ce conțin H_2SO_4 se filtrează prin filtre din fibre metalice și apoi se barbotează prin soluții alcaline.

Acidul azotic poluează atmosfera cu NO , NO_2 și cu HNO_3 sub formă de aerosoli. Aceștia odată evacuați în atmosferă, dau o culoare roșcată gazelor, numită „coadă de vulpe”, specifică fabricilor de HNO_3 . Poluanții rezultați pot fi reținuți prin epurări cu apă, soluții alcaline de bicarbonat de amoniu, amoniac, nitrit și nitrat de calciu, hidroxid de sodiu, neavând un randament generalizabil.

Acidul fosforic se fabrică industrial din apatită cu un acid tare (H_2SO_4 , HCl , HNO_3) sau prin dizolvarea în apă a P_2O_5 obținut din arderea fosforului. În principal acesta este utilizat la fabricarea îngrășămintelor chimice, timp în care sunt puși în libertate HF , F_2 datorită impurităților prezente în materia primă și aerosoli de H_3PO_4 .

Acidul fluorhidric poluează atmosfera cu HF , H_2SiF_6 și H_2S , chiar dacă acest amestec de gaze este barbotat prin soluții alcaline.

Acidul sulfurat provine din rafinarea și cracarea petrolului brut, ce are în compoziție sulf, chimizarea cărbunilor cu mult sulf, fabricarea cauciucului și a ebonitei, fabricarea unor uleiuri minerale, fabricarea fibrei de vâscoză, rezultatul acțiunii acestuia manifestându-se prin iritații asupra mucoaselor și dereglări ale sistemului nervos.

Clorul rezultă din electroliza clorurii de sodiu prin diferite procedee: cu diafragmă și cu catod de mercur, utilizându-se la fabricarea a numeroși compuși, ei înșiși poluanți (pesticide, HCl). Este utilizat și ca dezinfectant, decolorant și reactiv în: sterilizarea apei potabile și în industriile: textilă, celulozei și hârtiei, farmaceutică. Cea mai vătămătoare poluare este produsă de clor gazos, în timpul avariilor. Gazele reziduale ce conțin clor sunt epurate la trecerea prin scrubere, cu soluție alcalină sau cu CCl_4 .

Principalele îngrășămintele chimice, fosfatice și azotoase folosesc ca materie primă acizii: sulfuric, fosforic, azotic și sărurile – fosfați și azotați. Poluarea produsă este cea corespunzătoare materiilor prime care au fost prezentate anterior.

Industria petrochimică produce carburanți și lubrefianți, cât și diverși compuși proveniți din petrol care la rândul lor constituie materie primă pentru alte secții industriale. În diferitele procese tehnologice au loc separări, distilări, desulfurări în urma cărora sunt eliberați următorii poluanți: hidrocarburi evaporate în timpul operațiunilor de încărcare, descărcare, transport etc.; oxizi ai sulfului și H_2S obținuți în procesul de desulfurare al petrolului, în operații de cracare, încălzire, combustie; mercaptani rezultați în timpul tratamentului la care este supus petrolul cu un conținut ridicat de sulf. Alți poluanți: aldehide, acizi organici, amoniac și particule solide.

Industriile petrochimică și carbochimică emit în atmosferă ca principali poluanți: hidrocarburi aromatice benzen și derivații săi, utilizate ca solvenți, reactivi, materii prime pentru diverși produși.

Benzina: cel mai important produs al distilării, utilizat ca solvent, carburant, reactiv, materie primă pentru obținerea derivaților aromatici.

Alcoolii, esterii, cetonele, fenolii (crezoli, naftoli) provin în atmosferă de la fabricile producătoare, cât și de la cele ce-i utilizează ca materie primă pentru: fibre sintetice, industria farmaceutică, materiale de vopsitorie, coloranți.

Industria lemnului, hârtiei și celulozei. Celuloza se obține din lemn, stuf și paie, prin două procedee: bisulfitic și sulfat. În timpul proceselor tehnologice, sunt evacuate în mediu pulberi de lemn, care sunt reținute în cicloane umede și filtre. În timpul macerării se pot degaja însă mercaptani, H_2S și sulfuri urât mirositoare, încercarea de epurare a acestora având o eficacitate parțială.

Industria alimentară poluează cu pulberi rezultate din măcinarea cerealelor, obținerea laptelui pulverizat și a gazelor urât mirositoare rezultate din fermentațiile produselor de proveniență animală (pește, carne) și vegetală. Gazele toxice și urât mirositoare pot fi: mono, di, trimetilamină, putresceină, acroleină, cadaverină, indol, scatol, NH_3 , H_2S , mercaptan etc. Pentru evitarea poluării se recomandă folosirea de tehnologii ermetice, iar în cazul în care au loc astfel de scăpări, se pot aplica diverse metode de distrugere a compușilor, ca: trecerea lor prin soluție de $KMnO_4$ 1%, apă de clor.

Industria pielăriei cuprinde tăbăcăriile, întreprinderile de tratare a părului, pufului, unghiilor și coarnelor.

Industria zootehnică ridică probleme privind contaminarea mediului cu deșeuri animaliere, care în urma fermentației degajă mirosuri ce se răspândesc la mai mulți kilometri. Acest tip de poluare poate fi combătut prin utilizarea de soluții oxidante (KMnO_4 , Cl_2 , O_2 etc.) prin folosirea bălegarului ca îngrășământ, cu excepția celui de porci, prin introducerea lor în bataluri închise.

Surse de poluare radioactivă

Mineritul uraniului și plutoniului

Uraniul constituie materia primă pentru industria energetică nucleară. Se găsește în mai mult de 100 minereuri, în proporții mai mari de 1% și în proporții mai mici în roci ca: granit, fosfați, cărbuni etc. În scoarța terestră există un conținut mediu de uraniu de 4g la tona de rocă, în apa mărilor de 3 mg la tona de apă, în cereale (10-100 mg/tonă) etc. În asemenea condiții omul introduce zilnic în organism peste 1 μg uraniu, odată cu apa și alimentele. În regiunile cu depozite de uraniu cei mai expuși sunt minerii, care odată cu aerul inspiră radon gazos ^{222}Rn , un descendent al uraniului.

Plutoniul se extrage de ordinul zecilor de tone pe an. S-a estimat că producția într-o singură țară ar fi suficientă pentru a distruge întreaga omenire. În urma mineritului rezultă mari cantități de apă slab radioactivă și steril radioactiv. Apele radioactive sunt contaminate printr-o autoprecipitare, cu excepția radiului, care necesită o tratare a apelor cu lapte de var. Sterilul, rezultat la îmbogățirea minereului în component util, se depozitează departe de centrele populate.

Uzinele de preparare a combustibilului nuclear. Industria nucleară comportă o serie de etape: extracția materialului fosil din minele de uraniu, prepararea „elementelor combustibile”, urmată de păstrarea într-un reactor de putere și retratarea lor într-o uzină specializată. Pentru fiecare tonă de combustibil nuclear rezultă 400 m^3 de ape reziduale cu activitate de câțiva microcurie/ m^3 .

Experiențele nucleare. În urma tratatului semnat în anul 1962 se interzic experiențele nucleare în atmosferă, datorită existenței în aer a produșilor de fisiune (aprox. 170 megatone, echivalentul a 8500 de bombe tip Hiroshima), fapt de care nu s-a ținut cont în istoria umanității.

Produșii radioactivi rezultați în urma acestor experiențe revin prin sedimentare la suprafața continentelor și oceanelor. Totodată, și precipitațiile aduc la suprafața Terrei deșeuri radioactive dispersate în atmosferă, toate acestea pătrunzând în lanțurile trofice.

Avariile și accidente sunt rezultatul neglijenței în fluxurile tehnologice nucleare, care pot produce contaminări grave asupra omenirii.

Riscul de producere a acestor accidente în industria nucleară a crescut și datorită învechirii instalațiilor. De exemplu, singurul accident de proporții survenit la un reactor electric nuclear a fost cel de la Cernobil (1986). În incendiul care a durat câteva zile au ars 250 t de grafit, adică 10% din cantitatea totală. Totodată, au fost eliberate în medie 3,5% din radioactivitatea conținută, respectiv 50 milioane de Ci. Cu toate aceste impedimente, se estimează că baza energetică a mileniului III va fi energia nucleară care se va obține în instalații mai puțin poluante față de reactoarele cu fisiune nucleară.

Surse de poluare sonoră

Poluarea sonoră reprezintă expunerea oamenilor sau a animalelor la sunete ale căror intensități sunt stresante sau care afectează sistemul auditiv. Deși unele sunete puternice fac parte din natură, în ultimele două secole zonele urbane și industriale au devenit extrem de zgomotoase.

Undele mecanice sub formă de trepidații, sunete, infrasunete, ultrasunete poluează mediul prin efectele lor psihologice epuizante pe care le creează omului.

Intensitatea sunetelor se măsoară în decibeli. Decibelul este unitatea de măsură a nivelului de presiune acustică.

Zgomotul, din punct de vedere fizic este compus din mai multe sunete suprapuse a căror frecvență se află în diferite raporturi. Trepidațiile produse de marile unități de forță sau de vehiculele grele sunt supărătoare pentru oameni, introduc erori în funcționarea aparatelor de măsură și amenință securitatea construcțiilor. Sunetele se caracterizează prin: intensitate, durată și frecvență. În cazul în care acestea depășesc normalitatea devin nocive pentru sănătatea umană.

Cea mai mare parte din poluarea fonică provine de la automobile (84%), trenuri (4%) și avioane. Echipamentele de construcție și mașinile din fabrici produc sunete care pot fi asurzitoare (7%). Unele aparate casnice, instrumente muzicale și jucării pot fi la fel de zgomotoase ca și pocnitorile și armele de foc. În marile metropole, zgomotul s-a dublat în ultimii zece ani, în perspectivă liniștea se va considera un articol de lux. De o deosebită importanță este problema traficului aerian, ce se află într-o continuă dezvoltare. În special avioanele supersonice stârnesc numeroase proteste, datorită poluării sonore produse mai ales de boom-ul lor caracteristic.

În țările din Comunitatea Europeană s-a stabilit valoarea de 50 dB/zi pentru zgomotul din orașe. Astfel, s-a creat o rețea de „experți în zgomot” a căror misiune e să acorde asistență pentru dezvoltarea unei „Politici Europene a zgomotului”.

Zgomotul produce asupra omului o serie de efecte, atât fiziologice cât și psihologice. În funcție de tăria zgomotului există mai multe categorii de efecte dăunătoare. Principalele reacții mari la nivel de zgomot sunt: apariția unor afecțiuni ale urechii, afecțiuni psihice, reducerea eficienței muncii, reducerea posibilităților de comunicare. Se apreciază că zgomotele până la 30 dB (A) nu afectează sănătatea și odihna. În intervalul 30-65 dB (A) sunt cuprinse zgomotele obișnuite ale activității cotidiene care sunt supărătoare pentru odihnă. Zgomotele care au intensitatea sonoră între 65-90 dB (A) sunt în general produse de traficul rutier și de industrie. Pe termen lung afectează starea de sănătate, producând tulburări psihice și fiziologice. Zgomotele puternice de peste 90 dB (A) pot cauza leziuni ale urechii interne care conduc la surditate. Normele internaționale și standardele prevăd că spectrul de zgomot la evacuare se obține cu fonometrul plasat la nivelul capătului țevii de eșapament, la distanța de 1 m perpendicular pe direcția de ieșire a gazelor.

Cercetările efectuate la nivelul Uniunii Europene au ajuns la concluzia că circa 25% din populație este afectată de zgomotele civilizației. Din analizele rezultate s-a constatat că sursele de zgomot cele mai nocive provin de la traficul rutier (Figura 1.1) și mai exact de la autocamioane, autobuze, motociclete și autoturisme sport.

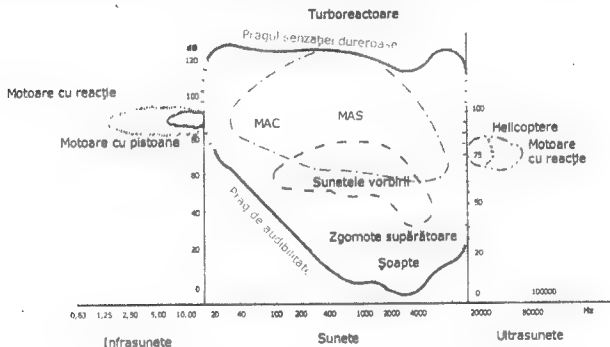


Figura 1.1. Surse de poluare sonoră

1.1.2. Clasificarea surselor de poluare după formă

• *Surse punctuale*: jeturile de gaze sunt eliminate în atmosfera liberă printr-un sistem de dirijare (conductă, coș), cu o secțiune de evacuare a cărei dimensiuni sunt neglijabile în raport cu dimensiunile topografice ale locului;

• *surse liniare*: caracterizate printr-o mărime în planul orizontal, a cărei dimensiune nu poate fi neglijată în raport cu dimensiunile topografice ale locului (de exemplu o arteră de trafic auto intens);

• *surse de suprafață*: caracterizate prin arii ale căror dimensiuni nu pot fi neglijate în comparație cu dimensiunile topografice ale zonei (de exemplu: un cartier privit la scara orașului, un oraș privit la scara unei zone mai largi);

• *surse de volum*: caracterizate prin emisii în cele trei direcții care nu pot fi neglijate în raport cu dimensiunile volumului poluant (volume mari de aer în atmosferă purtătoare de poluanți).

1.1.3. Clasificarea surselor de poluare după înălțime

În funcție de înălțimea de la sol, la care se efectuează eliminarea de noxe în atmosferă, sursele de poluare se pot clasifica în:

- *surse la sol*;
- *surse joase* $h < 50 \text{ m}$;
- *surse medii* $50 \text{ m} < h < 150 \text{ m}$;
- *surse înalte* $h > 150 \text{ m}$.

1.1.4. Clasificarea surselor de poluare după mobilitate

Există surse fixe sau staționare și surse mobile: mijloace de transport rutier, feroviar, naval și aerian.

Aceste surse de poluare a aerului pot fi clasificate în *surse staționare* și *surse mobile*.

• *Sursele staționare* (vezi și sursele artificiale) cuprind procesele de combustie și procesele industriale diverse. Procesele de combustie - arderea combustibilului pentru obținerea de energie - sunt folosite în scopuri industriale (centrale electrice etc.) pentru realizarea energiei calorice necesare încălzirii sau pentru incinerarea reziduurilor.

Producții de petrol reprezintă de asemenea combustibili frecvent folosiți în procesele de combustie din sursele staționare. Principalii poluanți emiși în atmosferă sunt oxizii de azot, oxizii de carbon, bioxidul de sulf (dependent de concentrația sulfurii în petrol), hidrocarburi - printre care și hidrocarburile policiclice (benzopiren), precum și suspensii

conținând carbon și cenușă bogată în sulfuri, precum și alte substanțe prime printre care sunt de menționat seleniul și vanadiul.

• *Sursele mobile* sunt reprezentate de transporturile auto constituind pentru anumite țări sau localități principalele surse de poluare. Astfel în USA 60% din totalul emisiilor poluante provin de la autovehicule, iar în unele localități ajunge până la 90%.

Emisiile de poluanți ale autovehiculelor prezintă două particularități: în primul rând eliminarea se face foarte aproape de sol, fapt care duce la realizarea unor concentrații ridicate la înălțimi foarte mici, chiar pentru gazele cu densitate mică și mare capacitate de difuziune în atmosferă. În al doilea rând emisiile se fac pe întreaga suprafață a localității, diferențele de concentrații depinzând de intensitatea traficului și posibilitatea de ventilație a străzii. Ca substanțe poluante formate dintr-un număr foarte mare (sute de substanțe), pe primul loc se situează gazele de eșapament. Volumul, natura și concentrația poluanților emiși depinde de tipul de autovehicul, de natura combustibilului și de condițiile tehnice de funcționare. Indiferent de tipul de motor, autovehiculele poluează atmosfera cu: CO, NO_x, hidrocarburi nearse (IHC), SO₂, aldehyde, plumb, azbest, CO₂, funingine etc. Valorile limită stabilite de O.M.S. pentru principalii poluanți sunt redată în tabelul 1.2.

Tabel 1.2

Limitele O.M.S.

Poluantul	CO mg/m ³ /h	NO ₂ (μg/m ³ /h)	SO ₂ (μg/m ³ /h)	Benzen (μg/m ³ /h)	Particule (μg/m ³ /24h)
Valoarea	10	200	350	10	50

Există o dependență a poluanților din gazele de eșapament, respectiv CO, NO_x și HC notate cu simbolul C (carburant) și aer (A). Astfel, se pot deduce următoarele concluzii comparative:

- la raporturi mici A/C, emisia de CO și IHC este mai mare datorită unor arderi incomplete (oxigen insuficient), iar cea de NO_x este mică, datorită temperaturii scăzute;

- amestecul stoechiometric (A/C=14,5) formează cantitățile cele mai mari de NO_x și cantitățile minime de CO și HC;

- soluția aparentă a unei arderi nepoluante, implică dificultăți în construcția motoarelor și mai ales la aprindere.

Gazele de eșapament reprezintă cea mai importantă sursă de CO în poluarea generală a atmosferei (60%). Studiile au determinat că 80% din cantitatea de CO este produsă în primele două minute de funcționare a motorului și reprezintă 11% din totalul gazelor de eșapament. Astfel, cu

cât crește raportul aer-carburant (A/C), cu atât arderea este mai completă și conținutul în CO mai scăzut.

Concentrația hidrocarburilor nearse scade odată cu mărirea raportului A/C până la valoarea lui stoechiometrică. De exemplu, pentru o benzină standard, cantitatea stoechiometrică de aer corespunde la A/C = 14,5. La un volum mare de aer A/C crește, temperatura sistemului scade, combustia devine incompletă deși oxigenul este suficient și astfel rămân hidrocarburi nearse în gazele de eșapament. Acestea pot fi de tipul: parafine, olefine, aromatice și acetilenice.

Un alt poluant este reprezentat de tetraetilul de plumb ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$) care se adaugă în benzină pentru a mări cifra octanică (antidetonație). Creșterea numărului de vehicule impune o intensificare a studiilor legate de depoluarea gazelor de eșapament, astfel încât să poată fi respectate normele ce devin din ce în ce mai severe impuse de Uniunea Europeană, care propune reducerea emisiilor în gazele de eșapament; CO cu 75%, NO_x cu 50%, HC cu 70% și a particulelor cu 40%.

O nouă metodă mai puțin poluantă o reprezintă utilizarea energiei de substituție, care cuprinde: *gaz lichefiat de petrol* (GPL) alcătuit din propan și butan, cu un indice octanic minim de 89, fiind mai bogat în H și mai sărac în C decât carburanții tradiționali; *gaz lichefiat natural* (GNL, GNV) alcătuit din CH_4 cu indicele de octan de 130 și care nu are în compoziție S. Gazele de eșapament rezultate, față de cele din benzină, conțin mai puțin cu 60% CO, cu 28% CO_2 și cu 55% HC + NO_x . *Motorul electric* reprezintă o perspectivă demnă de luat în seamă, mai ales pentru construcțiile care permit selectarea diferitelor moduri de funcționare, cum ar fi electric, termic etc.

Poluarea produsă de avioane prezintă caracteristici specifice combustiei și extinderii zborului în stratosferă. Agenții poluanți accentuează poluarea deoarece aerul este mai rarefiat în stratosferă decât în troposferă, ceea ce face ca aceștia să aibă un timp lung de acțiune. Avioanele produc poluarea aerului mai puțin decât alte mijloace de transport, datorită utilizării de turbine cu gaz și a unui combustibil înalt rafinat. Vapoarele folosesc motoare cu ardere internă și deci produc o poluare specific acestora, prezentată anterior. Locomotivele utilizează motoarele Diesel electrice care emit cei mai puțini poluanți dintre toate vehiculele.

1.1.5. Clasificarea surselor de poluare după regimul de funcționare:

- *surse continue*: caracterizate prin funcționarea continuă, cu emisie constantă pe perioade medii sau lungi de timp (zile, luni, ani);
- *surse intermitente* caracterizate prin funcționarea cu întreruperi semnificative ca durată (ore, zile, luni) în perioada de funcționare având emisie constantă sau funcționare cu emisie variabilă;
- *surse instantanee*: emisia are loc într-un interval de timp scurt (de regulă de ordinul minutelor) după care emisia încetează (în această categorie se înscriu accidente industriale, exploziile, etc);

Modelarea matematică a dispersiei poluanților în atmosferă se face în funcție de formă, mobilitatea, înălțimea și regimul de funcționare a surselor. Sursele intermitente cu funcționare uniformă se consideră surse continue pentru intervalul de funcționare.

1.1.6. Clasificarea surselor de poluare după tipul de activitate

Această clasificare este importantă pentru cunoașterea poluanților caracteristici fiecărei activități. În lipsa măsurărilor de emisii - situația cea mai des întâlnită - pentru determinarea debitelor masice de poluanți evacuați în atmosferă se utilizează așa-numiții factori de emisie (sau emisii specifice) stabiliți prin calcule de bilanț tehnologic. În acest sens, principalele tipuri de activități producătoare de agenți poluanți și poluanți lor caracteristici sunt:

- *arderea combustibililor fosili* (cărbune, produse petroliere, gaze naturale), în surse fixe: CO_2 , CO, SO_x , NO_x , pulberi, compuși organici volatili (CVO);
- *traficul*: CO_2 , CO, NO_x , pulberi, COV, Pb (în cazul folosirii benzinei aditivată cu tetraetil de plumb), SO_x (în cazul folosirii motorinei);
- *petrochimie*: COV, SO_x , CO_2 , CO, NO_x ;
- *chimia anorganică și organică*: gamă foarte largă de poluanți, specifici fiecărui profil de producție;
- *metalurgia primară feroasă* (pulberi cu conținut de fier, SO_x , NO_x , COV) și *neferoasă* (pulberi cu conținut de metale grele: Pb, Cd, Zn, As, SO_x , NO_x);
- *industria materialelor de construcții*: CO, CO_2 , NO_x , SO_x , F (industria sticlei);

- *producerea și utilizarea substanțelor reducătoare ale stratului de ozon*: clorofluorocarburi, halogeni, tetraclorura de carbon, metil-cloroform, etc.
- *extracția, transportul și distribuția petrolului, produselor petroliere și ale gazelor naturale*: hidrocarburi;
- *agricultura*: pulberi, NH_3 , NO_x , CH_4 , pesticide, mirosuri, etc.

1.2. Tipuri de poluanți și efectele acestora

Elementul gazos reprezentat de atmosfera terestră, constituie unul dintre factorii esențiali ai existenței vieții pe pământ. Dintre componenții aerului, oxigenul este indispensabil respirației vegetale și animale, fenomenul de oxidare reprezentând principala sursă de energie în procesele vitale. Bioxidul de carbon din aer intervine în asimilația clorofiliană, iar azotul atmosferic reprezintă una din verigile circuitului azotului în natură.

1.2.1. Oxigenul

Oxigenul poate influența sănătatea prin scăderea concentrației lui în aer și prin scăderea presiunii atmosferice, efectul fiind determinat de scăderea presiunii parțiale la nivelul alveolei pulmonare, alterarea schimbului de gaze (O_2 și CO_2) și a procesului de oxigenare a sângelui. Fenomenele care apar sunt fenomene de hipoxie sau anoxie, gravitatea lor fiind dependentă de gradul de scădere a presiunii parțiale.

1.2.2. Ozonul

Ozonul (O_3) este o formă alotropică a oxigenului, cu molecula formată din trei atomi. Apar două forme de ozon: stratosferic - formează un ecran împotriva radiațiilor u.v. și face posibilă viața pe pământ, și troposferic - gaz format din substanțe poluante emise de autovehicule (Figura 1.2). Ozonul este oxidant puternic, are miros caracteristic, este foarte toxic și are culoare albăstrui.

Pe cale naturală se formează în atmosferă în urma descărcărilor electrice și sub acțiunea razelor solare. Pe cale artificială tot în atmosferă rezultă în urma reacțiilor unor substanțe nocive provenite din surse de poluare terestre. Din punct de vedere chimic, au loc următoarele reacții:

a) disocierea fotochimică a moleculei de oxigen (O_2):



- b) reacția oxigenului atomic cu cel molecular în prezența celui de-al treilea partener (M), reacție în urma căreia se formează molecula de ozon (O_3)



Reacțiile:



Filtrează radiația periculoasă (UV) și căldura din stratosferă. Acest ciclu se repetă de nenumărate ori, dar se poate opri când O_3 și O reacționează, formându-se O_2 stabilindu-se astfel o concentrație de ozon de echilibru.

S-a suspectat de mult că stabilitatea ozonului stratosferic poate scădea datorită unor reacții chimice catalitice:

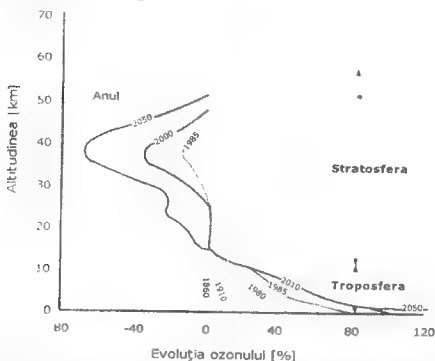
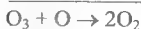
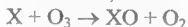


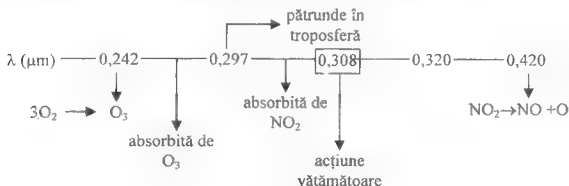
Figura 1.2. Evoluția ozonului (după Florian Dan, 2002)

Ozonul este un oxidant puternic care poate reacționa cu orice clasă de substanțe biologice. În general ozonul își exercită acțiunea prin două mecanisme:

- oxidarea grupurilor sulfhidric și aminoacizi ai enzimelor, coenzimelor, proteinelor și peptidelor;
- oxidarea acizilor grași, polinesaturați la acizi grași peroxidici.

Ozonul este un constituent normal al atmosferei, de aceea îl întâlnim la toate altitudinile și latitudinile, în concentrații diferite. Cea mai

mare concentrație, așa cum este și normal, există în zona de formare, ozonosfera, situată la 30 km altitudine, în regiunile ecuatoriale și 18 km la nivelul polilor. Stratul de ozon oprește cea mai mare parte a radiațiilor ultraviolete de mică lungime de undă, deosebit de distructive asupra ființelor vii. Joacă un rol decisiv în evoluția biosferei, întrucât funcția sa protectoare a permis, de fapt, popularea Terrei cu ființe vii. O acțiune absorbantă asupra radiațiilor U.V. o are și NO_2 . Schematizat, influența O_3 și NO_2 asupra radiației U.V. de diferite lungimi de undă λ , poate fi reprezentată astfel (după Popa Roxana-Gabriela, 2004):



Formarea și distrugerea ozonului depind de emisiile și concentrația elementelor de poluare, care mai sunt numite și „precursori” și care contribuie la acesta - în principal compuși organici volatili, oxizi de azot și monoxizi de carbon - precum și de cantitatea și intensitatea luminii solare (Figura 1.3).

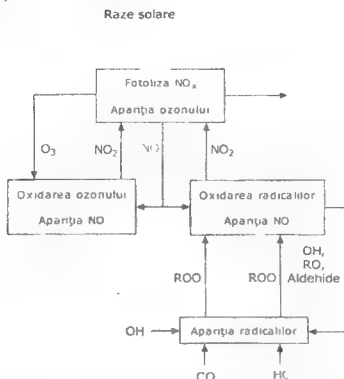


Figura 1.3. Procesul fotochimic de formare a ozonului (după Florian Dan, 2002)

Expunerea ecosistemelor și a culturilor agricole la ozon are drept efect afectarea vizibilă a frunzelor și diminuarea recoltei și a cantității de semințe produse. Efectele nefaste asupra vegetației se pot observa la concentrații relativ reduse de ozon. Ozonul, principalul component al smogului din timpul verii, poate cauza probleme grave de sănătate, poate afecta ecosistemele, culturile și produsele agricole. Smogul se formează atunci când anumiți poluanți din aer emiși de unitățile industriale și mijloacele de transport intră în reacție cu razele solare. Nivelul de ozon tinde să fie mai ridicat atunci când vremea este caldă și însoțită și este în general mai mare în sudul Europei față de Nord.

Substanțele de bază ale formării ozonului troposferic provenite în cea mai mare parte de la autovehicule sunt: oxizii de azot (NO) în principal dioxidul de azot (NO_2) și compușii organici volatili (COV). Într-o măsură mult mai mică, la formarea ozonului contribuie și oxidul de carbon (CO) și oxidul de azot (NO) (Figura 1.4). Formarea ozonului este ajutată de razele solare care favorizează desfășurarea reacțiilor chimice.

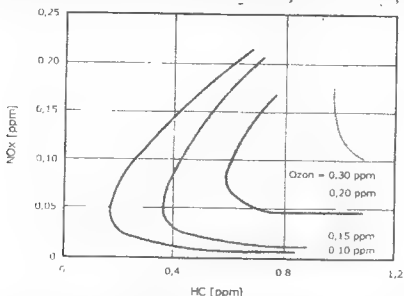


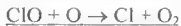
Figura 1.4. Relația dintre oxizii de azot,

hidrocarburi și cantitatea de ozon (după Florian Dan, 2002)

Aerul atmosferic este unul din factorii de mediu greu de controlat, deoarece poluanții odată ajunși în atmosferă se disipează rapid și nu mai pot fi practic captați pentru a fi epurați-tratați. De aceea, este foarte important ca poluanții să fie captați și tratați la sol, bineînțeles, în afară de cazul când există posibilitatea înlocuirii lor cu alții mai puțin sau deloc nocivi.

Cea mai mare îngrijorare o reprezintă, însă, freonii sau clorofluorocarbonii. Acești compuși au fost sintetizați în 1930 și folosiți ca agenți de răcire, propulsori de aerosoli, la producerea spumei plastice etc. Freonii nu sunt toxici, nu sunt inflamabili, sunt gaze chimice inerte,

fără probleme pentru troposferă. Moleculele de freoni trec prin difuziune în stratosferă unde sunt supuse fotolizei cu formare de atomi de clor, care catalizează procesul de distrugere a moleculelor de ozon:



Chimia stratosferei este foarte complicată și se presupune că peste 80 de specii sunt implicate în reacții cu ozon, cum ar fi: NO, NO₂, Cl, ClO.

De exemplu, Cl și ClO reacționează cu vaporii de apă formând HCl. Distrugerea O₃ este urmată de căderea pe sol a unor ploii acide, ce produc vegetației cloroze și numeroase distrugerii, printre care coroziunea bunurilor materiale.

Pentru evitarea distrugerii stratului de ozon s-a limitat utilizarea C.F.C.-rilor la 2,6% la nivelul utilizat în anul 1989, ceea ce s-a și realizat începând cu anul 1995.

C.F.C.-urile (freonii) sunt derivați halogenați ai hidrocarburilor halogenate. Cei mai utilizați sunt: CFCl₃(R11) și CCl₂F₂(R12). Sunt folosiți ca propulsanți pentru producerea aerosolilor, în preparatele cosmetice sau farmaceutice și ca agenți frigorifici.

Freonii cei mai clorurați au potențial de distrugere ai ozonului (ODP) și potențialul de încălzire al atmosferei (GWP). Se impune accelerarea cercetărilor în vederea fabricării de freoni ecologici (de exemplu R134a-C₂H₄F₄); un interes deosebit îl prezintă chiar reutilizarea amoniacului.

Contrar acțiunii freonilor, anumiți poluanți gazoși a căror concentrație crește continuu în atmosferă, protejează ozonul fie prin scăderea temperaturii din stratosferă, fie prin reacția cu clorul activ (cazul CH₄). Unele plante sunt foarte sensibile la acțiunea agenților oxidanți, în general, putând fi folosite ca indicatori biologici ca, de exemplu, tutunul pentru ozon.

1.2.3. Derivați ai carbonului

Dintre gaze, compușii carbonului ocupă primul loc din punct de vedere cantitativ.

Poluanții cei mai frecvenți sunt: monoxidul de carbon (CO), dioxidul de carbon (CO₂), hidrocarburile (RH) și alți compuși organici.

1.2.3.1. Monoxidul de carbon

Este cel mai răspândit poluant al aerului, emisiile sale depășind suma emisiilor tuturor celorlalți poluanți. Este un gaz incolor, cu densitate mai mică decât a aerului. Este puțin solubil în apă, 3,54% la 0°C și 2,14% în volume la 25°C. Din punct de vedere chimic la temperatura obișnuită este un gaz foarte puțin reactiv. În condițiile atmosferice normale, monoxidul de carbon nu reacționează nici cu oxigenul, apa, ozonul, sau cu dioxidul de azot.

Monoxidul de carbon poate lua naștere în atmosferă în timpul descărcărilor electrice și a fost identificat în gazele emanate de vulcani, dar sursele naturale nu contribuie la poluarea atmosferei. De asemenea poate proveni din oxidarea metanului natural, oxidarea hidrocarburilor C₅...C₁₀. Nivelurile de fond la care se adaugă probabil și monoxidul de carbon rezultat din surse tehnologice sunt foarte mici. Se poate forma, ocazional, și la anumite locuri de muncă:

- sudura metalelor prin procedeul oxiacetilenic, explozia amestecului de gaze, din minele insuficient ventilate, amestec numit „gaz grizu”;
- descompunerea la cald a multor substanțe organice, ca atare, sau în prezență de H₂SO₄, sau încălzite într-un spațiu limitat;
- arderea incompletă a oricărei variații de combustibil, în sobe cu funcționare defectuoasă;
- în timpul incendiilor.

Principala sursă de poluare o constituie transporturile și, în special, autovehiculele (tabelul 1.3).

Tabel 1.3

**Emisia de monoxid de carbon estimată după
categoria sursei (1988)
(după Air Quality Criteria for Carbon Monoxide)**

Sursa	Emisii de Co, în t/an	%
Transporturi		
Vehicule cu benzină	59,0	
Vehicule Diesel	0,2	
Avioane	2,4	
Altele	2,2	
Total	63,8	62,8
<i>Combustibili în focare staționare</i>		

Cărbune	0,8	
Petrol	0,1	
Gaz metan	-	
Lemn	1,0	
Total	1,9	1,9
Procese industriale	11,2	11,0
Incinerarea reziduurilor solide	7,8	7,7
Diverse		
Origine umană	9,7	
Incendii de păduri	7,2	
Total	16,9	16,6
TOTAL	101,6	100

De asemenea, monoxidul de carbon este și de origine antropogenică, reprezentând 7% din total (tabel 1.4). În aceste zone predomină formarea CO din reacția metanului rezultat din descompunerea substanței organice moarte cu radicalii hidroxil, arderea incompletă a lemnului, cărbunilor, uleiurilor, gazelor, mai ales în termocentrale, metalurgie, procese industriale.

Ca expunere la CO trebuie menționat și fumatul, fumul de țigară putând conține până 4% CO, realizând în aerul din plămâni în momentul inhalării fumului concentrații între 200-800 ppm CO.

Tabel 1.4

Surse de CO din aer
(după J. Moore – Environment Chemistry – 1976)

Sursa	Cantitatea 10^6 t/an	%
Oxidarea CH_4	2800	80
Oceane	360	10
Activitatea umană	245	7
Clorofila	90	3
Total	3495	100

1.2.3.2. Bioxidul de carbon

Se întâlnește în atmosferă în proporție de 0,03%. Este un gaz incolor, inodor, insipid, cu densitate mai mare decât aerul ($\rho_{\text{CO}_2}=1,96 \text{ kg/Nm}^3$), de aceea se produc asfixii pe fundul puțurilor și grotelor din zonele calcaroase. Efectul de seră rezultă din echilibrul adsorbție-emisie, între Pământ și CO_2 plus vaporii de apă, a radiației I.R. (calorice), ce are ca rezultat încălzirea troposferei, față de echilibrul ipotetic, radiativ,

direct, Pământ - Soare. Experimental s-a constatat că scoarța terestră emite de trei ori mai mult decât influxul direct de radiație solară. Surplusul se datorează reemisiiei radiației, reflectate de CO_2 și vaporii de apă. Climatologii consideră că o asemenea schimbare prin intensificarea efectului de seră va conduce la creșterea medie a temperaturii suprafeței Terrei cu $2\text{--}3^\circ\text{C}$. Aceasta va fi mai ridicată la latitudini mari ceea ce va altera regimul de precipitații.

Totuși, influența vaporilor de apă asupra accentuării efectului de seră este puțin însemnată, deoarece echilibrul natural, vaporii de apă \leftrightarrow apă condensată este reglat de temperatură.

CO_2 absoarbe puternic radiația de lungime de undă de $15\text{ }\mu\text{m}$, iar concentrația sa în atmosferă crește continuu.

Bioxidul de carbon poate proveni din oxidarea CO natural, arderea pădurilor și respirația plantelor. Efectul poluant al creșterii concentrației CO_2 peste cea naturală este manifestat în efectul de seră. Se estimează că nivelul global de CO_2 se va dubla până în anul 2025, iar temperatura planetei noastre va crește cu $1,5\text{--}4,5^\circ\text{C}$. Concentrația CO_2 crește cu 1 ppm anual, iar a CH_4 cu 0,07 ppm. Radiația IR absorbită de molecula CO_2 nu are o energie suficient de puternică pentru a iniția reacții puternice. Astfel că în straturile superioare ale atmosferei, radiația U.V poate produce disocierea:



Sursele antropogene ale bioxidului de carbon sunt: arderea completă a lemnului, cărbuni, gaz, ulei, descompunerea carbonatului de calciu. Nu produce tulburări manifestate decât în situațiile în care este împiedicată trecerea gazului din sângele venos în alveola pulmonară și eliminarea lui prin aerul expirat. De fapt fenomenele toxice apar în momentul în care presiunea parțială a CO_2 din aer crește atât de mult încât împiedică eliminarea acestui catabolic. Inițial apare o creștere a CO_2 din sânge (hipercapnie) mai puțin datorită pătrunderii lui din aerul exterior, cât datorită autointoxicării organismului. Pe măsură ce crește concentrația în aerul atmosferic intervine și solubilizarea lui în plasma sanguină datorită presiunii parțiale crescute, la autointoxicare se asociază intoxicația exogenă.

Primele tulburări apar în jurul concentrației de 3%, manifestate prin accelerarea respirației, apare apoi cianoza urmată de tulburări respiratorii și circulatorii, însoțite de fenomene legate de echilibrul acido-bazic.

1.2.3.3. Hidrocarburile

Hidrocarburile pot proveni din descompunerile biologice aerobe. În atmosferă hidrocarburile pătrund ca substanțe volatile prin evaporarea produselor petroliere sau ca rezultat al arderilor industriale. Contribuie nemijlocit la apariția smogului.

Provin de asemenea din instalațiile de extracție și prelucrare și rafinare a petrolului și a transportului auto, din degajările mlaștinilor și orezării.

În urma combustiei tuturor combustibililor se obțin, alături de gaze de ardere, și hidrocarburi nesaturate (ce se polimerizează), ca și hidrocarburi policiclice aromatice (H.P.A.), verificate ca fiind cancerigene; acestea se concentrează pe gudroane și funingine.

Hidrocarburile aromatice policiclice sunt chimicale formate din două sau mai multe cicluri benzenice, condensate, a căror proprietăți fizice și chimice diferă în funcție de numărul ciclurilor condensate. În mediu sunt prezenți atât în stare gazoasă, cât și sub formă de particule. Există diferite clasificări ale H.P.A., dar USEPA consideră 16 compuși ca fiind poluanți prioritari și al căror control în mediu se impune cu necesitate. Dintre aceștia amintim: nafatlina, acenaftena, acenaftilena, antracen, fluoren, fenantren, florantren, piren, benzo[a]antracen, crinzen, benzo[b]fluorantren, benzo[k]fluorantren, benzo[a]piren, dibenzo[ah]antracen, indenol[1,2,3-cd]piren, benzo[ghi]perilen.

Proprietățile semivolatile ale HAP permit transportul lor pe distanțe lungi și în toate mediile. EPAQS a recomandat în anul 1999 ca pentru calitatea aerului, legat de acești contaminanți, să se ia ca indicator benzo[a]piren (BaP) și totalul celor 16 HAP menționate mai sus.

UN/ECE a și publicat inventarul emisiilor de HAP pe teritoriul UK și sursele principale ale acestora. De exemplu: combustia în industria urbană, în anul 1999, a reprezentat 38% din emisiile (tone) celor 16 HAP-uri periculoase, comparativ cu emisiile benzo[a]pirenilor (UK) tone care au reprezentat 26% în industria urbană.

Sursele importante pentru producția mondială de HAP le constituie termocentralele, 260×10^3 t/an (51%), producătorii industriali 105×10^3 t/an (20%), foc deschis 135×10^3 t/an (28%), vehicule de transport $4,5 \times 10^3$ t/an (0,9%).

Hidrocarburile nu au efect toxic imediat dar este posibil să contribuie la efectele cumulative pe termen lung (persistă în atmosferă aproximativ 15 ani). Din păcate omul de multe ori subestimează toxicitatea produselor petroliere. În același timp, savanții, printre care Blumer, deosebesc două categorii de efecte toxice: efecte imediate și

efecte tardive. Efectul imediat se datorează hidrocarburilor. Cele saturate sunt solubile în apă, în concentrații mici produc anestezie, iar în doze mai mari moartea animalelor, în special a formelor tinere. Hidrocarburile aromatice (benzenul, toluenul, naftalenul) sunt și mai toxice având un efect cancerigen pronunțat.

Benzenul și omologii săi (toluen, xilen, trimetil benzen) produc intoxicații numite benzenism. Intoxicațiile se pot constata la locurile de muncă, unde sunt întrebuințați ca dizolvanți ai cauciucului, în industria adezivilor, vopselor, anvelopelor, a obiectelor de încălzăminte și încălzăminte impermeabilă, ca degresanți, în sinteza coloranților.

Hidrocarburile policiclice aromatice sunt cele mai toxice hidrocarburi. Cel mai toxic dintre ele este 3,4-benzpirenului și, alături de el, dimetilbenzantracen, dibenzantracen, benzofenantren, benzopiren.

În atmosfera urbană, concentrația de H.P.A. este de 0,006 ppm.

Hidrocarburile aromatice polinucleare sunt frecvent absorbite pe praful atmosferic.

La poluarea atmosferică pe plan local contribuie diferiți compuși organici care se leagă accidental din multe industrii, cum ar fi: clorul și fluorul.

Astfel o scăpare accidentală de clor (90 t Cl_2 în aproximativ 4 minute) produce la nivelul solului o concentrație de aproximativ 100 ori mai mare (2 $\text{mg}/\text{m}^3/\text{km}^2$) decât CMA pentru Cl.

Mult mai nociv este fluorul prezent în atmosferă în apropierea fabricilor de aluminiu și îngrășăminte (sensibilitatea la fluor este de 100 - 1000 mai mare față de clor). Mult mai sensibile sunt plantele și insectele (albine) decât animalele; ajungând în sol F_2 distruge microorganismele degradând stratul fertil și diminuând astfel recoltele agricole.

1.2.3.4. Fenolul are formula moleculară $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ și este o substanță solidă, cu miros caracteristic, puțin solubil în apă, dar solubil în alcool și eter. Poluează aerul atmosferic datorită utilizării în cantități mari în industrie, la obținerea fenoplastelor (prin condensare cu aldehida formică), a policaprolactamei, a coloranților și a unor medicamente (acid acil salicilic).

1.2.3.5. Aldehidele sunt compuși toxici și iritanți, eliminați în atmosferă de rafinările de petrol, de incinerările de deșeuri; cea mai importantă sursă o constituie combustia în motoarele autovehiculelor. Nu este de ignorat existența sa în fumul de țigară. Aerul orașelor industriale și

cu trafic intens de autovehicule conține 1 mg/m^3 , echivalent în formaldehidă.

1.2.3.6. Metanul

Provine pe cale naturală din fermentația internă la animalele sălbatice, emisii din mlaștini, oceane și regiuni umede. Sursele antropogene sunt: fermentația la animalele domestice, orezării, eliminarea metanului din mine, gazele din procesele de ardere.

1.2.4. Derivați ai azotului

1.2.4.1. Oxizii de azot

Azotul formează cu oxigenul o serie de oxizi prin combinarea cu oxigenul:

- hemioxidul de azot N_2O ;
- monoxidul de azot NO ;
- dioxidul de azot NO_2 ;
- sescvioxidul de azot (anhididrele azotoase) N_2O_3 ;
- hemipentoxidul de azot (anhidride azotice) N_2O_5 .

Dintre acestea prezintă interes NO și NO_2 și hemioxidul de azot.

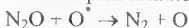
Dintre oxizii azotului, la temperatură normală și presiuni parțiale mici, N_2O_3 , N_2O_4 și N_2O_5 se descompun conform reacțiilor:



În atmosferă, se află doar protoxidul de azot (N_2O), oxidul de azot (NO) și dioxidul de azot (NO_2), care în prezența apei se transformă în HNO_2 și HNO_3 . Protoxidul de azot este eliberat de diferite soluri, care conțin anumite bacterii:



Apa oceanelor eliberează în atmosferă o cantitate dublă de N_2O , față de cantitatea eliberată de sol. Eliminarea protoxidului de azot din aer se poate realiza prin următoarele căi:



N_2O poate participa la un ciclu atmosferic + apa + sol, rezumat astfel:



1. Monoxidul de azot

Este un gaz incolor, puțin solubil în apă. Se formează direct din azot și oxigenul din aer în timpul proceselor de combustie în care temperatura depășește 1093°C , în timpul descărcărilor electrice, erupțiilor vulcanice, incendiilor din păduri, furtuni etc. Rezultă de asemenea dintr-un număr mare de procese biologice – reducerea de către anumite bacterii în mediu anaerob, a compușilor cu azot. Se estimează că sursele naturale emit de 10 ori mai mult NO decât totalitatea surselor tehnologice, dar sursele naturale fiind repartizate oarecum neuniform pe glob, poluarea de fond este foarte scăzută în comparație cu poluarea din zonele industriale sau urbane cu circulație auto intensă.

Oxidarea depinde de concentrația de monoxid. La o concentrație de 1000 ppm oxidarea se petrece la câteva minute. La concentrații mici, oxidarea este lentă. La concentrații de 1 ppm, 50% din cantitatea de NO se oxidează în 100 de ore, iar la concentrația de 0,1 ppm, 50% din cantitate este oxidată în 1000 de ore.

Standardul 12574-87 al aerului în zone poluate - condiții de calitate - prevede concentrații maxime admise medii de 0,3 mg/m³ pentru 0,5 h, de 0,1 mg/m³ pentru 24 h și de 0,01 mg/m³ pentru un an.

Sursa antropică de NO o constituie gazele de eșapament și gazele rezultate din combustia păcurii și a cărbunelui. Comparând cantitățile de oxizi – poluanți ai azotului (NO și NO₂) produși anual de sursele naturale și industriale, existenți în atmosferă (Tabelul 1.5) se constată că ei nu se acumulează în atmosferă contrar CO₂-ului.

Tabel 1.5

Emisia totală și concentrațiile naturale de compuși volatili ai azotului

Poluant	Surse antropogene (x10 ⁶ t/an) (echivalent în azot)	Surse naturale (x10 ⁶ t/an) (echivalent în azot)	Concentrația în atmosferele nepoluate (V.p.b.)	Masa totală existentă în atmosferă (x10 ⁶ t)
NO+NO ₂	Surse industriale, combustie 46	Microorganisme anaerobe 2-30	Aer continental 0,1/Aer oceanic 0.01	12
NH ₃	Combustie 70	Microorganisme anaerobe 49-71	3	30
N ₂ O	1,8	2-5	3	1500

De asemenea, sursele industriale sunt, ca de obicei, mai „producătoare” decât cele naturale. Aceasta se poate explica prin faptul că

acești poluanți primari suferă o serie de transformări în atmosferă, care le facilitează drumul spre sol.

2. Dioxidul de azot

Este un gaz de culoare roșie-brună, cu miros caracteristic. Din punct de vedere chimic se comportă ca anhidrida mixtă a acizilor azotic și azotos.

NO_2 rămâne principalul poluant existent în atmosferă, este dizolvat în apa de ploaie și transportat în sol. Se vorbește de multă vreme, despre puterea fertilizantă a zăpezii, ce poate fi explicată astfel: fulgii de zăpadă, în căderea lor antrenează azotații (nitrații) din atmosferă, care sunt restituiți pământului, când se topește zăpada, în timpul primăverii; ea aduce plantelor elementele nutritive într-o perioadă a anului când sunt necesare.

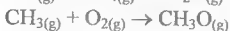
Principalele surse de poluare a aerului cu oxizi de azot sunt motoarele autovehiculelor, atât cele cu explozie, cât și cele cu compresie și centralele termice. Cantități importante de NO_x , dar limitate în spațiu, emit fabricile de acid azotic și îngrășăminte azotoase. De asemenea, se elimină în atmosferă oxizi de azot în timpul operațiilor de diazotare în industria organică, la decaparea pieselor din cupru sau din aliaje de cupru, precum și în timpul operațiilor de sudură sau tăierea metalelor.

Eliminați în atmosferă acești doi oxizi participă la o serie de reacții care modifică continuu raportul lor. Radiațiile ultraviolete descompun rapid dioxidul de azot la monoxid și oxigen atomic.

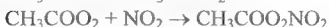
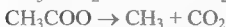
Analiza acestor gaze este dificilă din cauza inconvertibilității în mediu și a transformărilor chiar în timpul cromatografiei și de aceea se descriu colectiv ca NO_x . Efectele lui NO și NO_2 asupra mediului sunt multiple: distrugerea stratului de ozon, participarea la efectul de seră, producerea de ploi acide, poluarea generală a mediului, participarea împreună cu ozonul la formarea smogului fotochimic:



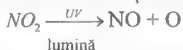
Aceste reacții se consumă și recrează NO_2 în atmosfera nepoluată, se complică în cea poluată cu reacții de oxidare a hidrocarburilor, reacții mediate de radicalii OH



Dacă apare acetaldehida atunci au loc și reacțiile:



În anumite condiții meteorologice, oxizii de azot au un rol important în apariția unui fenomen de poluare cunoscut sub numele de smog oxidant sau ceață fotochimică.



Smogul oxidant apare vara, în zilele însorite și la orele la care circulația autovehiculelor este intensă și se manifestă ca o ceață care provoacă o reducere accentuată a vizibilității, iritații oculare și tulburări respiratorii.

Standardul 12574-87 al aerului în zone poluate - condiții de calitate - prevede concentrații maxime admise medii de $0,3 \text{ mg/m}^3$ pentru 0,5 h de $0,1 \text{ mg/m}^3$ pentru 24 h și de $0,01 \text{ mg/m}^3$ pentru un an.

3. *Peroxidul* provine din emisii ale bacteriilor denitrificatoare în sol, oceane și din arderi de combustibili.

4. *Peroxiacetil-nitratul* rezultă din descompunerea izoprenului și a hidrocarburilor.

1.2.4.2. *Amoniacul* (NH_3). Este singurul gaz al azotului, fără oxigen. Este toxic și periculos prin formarea în atmosferă a poluanților secundari, corozivi ca NH_4NO_3 , NH_4HNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.



Sursele naturale de amoniac cuprind descompunerea aminoacizilor în deșeuri organice, cât și alte descompuneri aerobe în sol. Sursele antropogene au în vedere arderea cărbunilor și a combustibililor lichizi, cât și tratarea deșeurilor.

1.2.5. Compuși ai sulfului

1.2.5.1. Oxizii de sulf

Datorită prezenței sulfului în cei mai importanți combustibili, cărbuni și petrol, oxizii acestuia au fost printre primii poluanți cu care a fost confruntată omenirea în epoca modernă.

Producții cu sulf care vizează poluarea sunt: sulful ca particule solide, dioxidul și trioxidul de sulf, SO_2 , SO_3 , respectiv acidul sulfuros H_2SO_3 și acidul sulfuric H_2SO_4 .

Oxizii de sulf (dioxidul și trioxidul de sulf) rezultă în proporție de 2/3 din surse naturale și 1/3 din activități umane. Sursele artificiale sunt reprezentate în principal de arderea combustibililor fosili în surse staționare și mobile. Sursele artificiale sunt reprezentate de sursele staționare inclusiv sobe pentru uz casnic care au o pondere de 96% din totalul emisiilor de dioxid de sulf și de sursele mobile care au o pondere de numai 4%.

1. Bioxidul de sulf

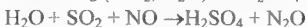
Bioxidul de sulf se datorează activității vulcanice, arderii combustibililor cu sulf, industriile neferoase și alimentare. Cărbunii în mod normal conțin 0,5-4% S.

Este un gaz incolor cu miros înăbușitor și pătrunzător. Acesta este ușor de transportat la distanțe mari datorită faptului că se fixează ușor pe particulele de praf. Prin combinare se transformă în acid sulfuric, stând la baza ploilor acide. Emisiile de dioxid de sulf sunt estimate la 330 mil. t/an.

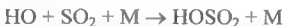
SO_2 apare în gazele de emisie de la termocentrale, în urma combustiei, conform reacțiilor:



Ultima reacție este catalizată de platină sau de vanadiu, iar în atmosferă și de radiația solară sau ozon. În aerul poluat, formează acidul sulfuric (H_2SO_4), ploaia acidă poate fi redată și prin reacțiile:



sau



Și radicalul bisulfid cu apa formează ploaia acidă:



Oxizii sulfului sunt toxici pentru om, determinând efecte directe asupra faunei și florei (produce acidifierea solului: la 300 m distanță, pH- 4,4; la 6km distanță pH-4,12); degradarea construcțiilor (calcarul, CaCO_3 trece în gips, CaSO_4 , care este mai ușor solubil și permite infiltrarea apei). Efectele directe depind de concentrația și de timpul de expunere:

- la o concentrație de $4-60 \text{ mg/m}^3$ afectează flora și dă senzații olfactive;

- la $1400-1600 \text{ mg/m}^3$ timp de $\frac{1}{2}$ h distruge flora și duce la deces.

Efectele fitotoxice ale SO_2 sunt puternic influențate de abilitatea țesutului plantei de a converti SO_2 în forme relativ netoxice. Sulfitul și acidul sulfuros sunt principalii compuși formați prin dizolvarea SO_2 în soluție apoasă. Efectele fitotoxice sunt micșorate prin convertirea lor prin mecanisme enzimatică și neenzimatică în sulfat care este mai puțin toxic decât sulfitul.

În funcție de cantitatea de SO_2 pe unitatea de timp la care este expusă planta apar efecte biochimice și fiziologice ca: degradarea clorofilei, reducerea fotosintezei, creșterea ratei respiratorii, schimbări în metabolismul proteinelor, în bilanțul lipidelor și al apei și în activitatea enzimatică.

Aceste efecte se traduc prin necroze, reducerea creșterii plantelor, creșterea sensibilității la agenții patogeni și la condițiile climatice excesive.

Uniunea Internațională a Organizațiilor pentru Cercetarea Pădurilor recomandă următoarele concentrații ca valori-ghid pentru protecția plantelor:

- medie anuală $50 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ pentru a se menține întreaga producție;
- $25 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ pentru a menține întreaga producție și a proteja mediul;
- medie pe 30 min $150 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ și, respectiv $75 \text{ }\mu\text{g/m}^3$.

Reducerea emisiilor de bioxid de sulf se poate realiza prin montare de scrubere (scrub=gaz (în engl.) instalație de epurare a gazelor) la locul de colectare a emisiilor, transformându-le în acid sulfuric. Un scrubber constă dintr-un recipient, unde emisia (gazul) sub formă de bule fine vine în contact cu lapte de var sau altă substanță chimică și se transformă în sulfat solid.

Gazul epurat este îndepărtat în atmosferă iar partea solidă și lichidă (nămolul de proces) este eliminată și ea după recuperarea sulfatului.

STAS-ul 12574-87 "aer din zone protejate - condiții de calitate" prevede pentru dioxidul de sulf valori medii CMA de 0.75 mg/m^3 pentru 0,5 h, $0,25 \text{ mg/m}^3$ pentru 24 h și de $0,01 \text{ mg/m}^3$ pe an.

2. Trioxidul de sulf

Lichid cu o temperatură de fierbere scăzută, transformându-se în vapori chiar la temperatura camerei; este mult mai toxic decât bioxidul de sulf producând aceleași efecte ca acesta dar la concentrații mult mai reduse. În plus, trioxidul de sulf este foarte coroziv.

Poate proveni din surse biologice anaerobe și din surse antropogene, cum ar fi arderea combustibililor ce conțin sulf, prelucrarea cadavrelor de animale, a îngrășămintelor organice animaliere, mori de hârtie, industria ceramică, rafinării de petrol.

3. *Sulfura de carbon* rezultă pe cale naturală din fermentațiile anaerobe, iar pe cale antropogenă de la fabricarea mătăsii, vâscozei, celofibrei, din cărămidării și fabrici de făină de pește.

4. *Oxosulfura* (COS) rezultă pe cale naturală din oxidarea CS₂, în urma emanațiilor vulcanice, din izvoarele termale și din îngrășămintele obținute termic. Sursele antropogene sunt reprezentate de oxidarea hidrocarburilor cu sulf, fabricarea ceramicei, apei reziduale din industria hârtiei, gaze de cocserie, de ardezie, gaze naturale.

5. *Dimetilsulfura* (CH₃SCI₃) rezultă în urma prelucrării cadavrelor animaliere, a îngrășămintelor organice animaliere, mori de hârtie.

6. *Dimetildisulfura* (CH₃SSCH₃) provine din prelucrarea cadavrelor și în urma fabricării făinii de pește. Aceeași proveniență o au și compușii organici cu sulf, mercaptanii, dialchilsulfurile, derivații de tiofen.

1.2.6. Combinația oxizilor (NO_x și SO_x) cu alți poluanți

Studiile au pus în evidență efectul sinergic al oxidului de azot și al bioxidului de sulf precum și al acestor doua gaze cu ozonul.

Efectele asupra apei și solului

Aportul poluării atmosferei la modificarea parametrilor fizico-chimici ai apei are loc prin depunere uscată și umedă și se resimte în special în apele de suprafață stătătoare (lacuri, acumulări pentru alimentarea cu apă potabilă a localităților).

La suprafața de contact aer-apă are loc transformarea gazelor acide (SO₂ și NO₂) în acizi tari care conduc la creșterea acidității (scăderea pH-ului) apei și la încărcarea acesteia cu sulfați și nitrați. Scăderea pH-ului conduce la accelerarea disocierii compușilor metalelor grele, la eliberarea și la creșterea mobilității ionilor acestora.

Pulberile contribuie la creșterea opacității apei și dacă ele conțin compuși toxici, la încărcarea apei cu acești compuși.

Acțiunea toxică a tuturor acestora, are loc asupra faunei și florei acvatice, asupra florei spontane și de cultură (prin irigații) și a omului prin ingerarea apei și hranei contaminate.

Prin depuneri umede (precipitații) poluanții prezenți în straturi groase și întinse de aer sunt depuși la suprafața apei, aducându-și

contribuția la modificarea pH-ului, a conductivității și la încărcarea cu sulfati, nitrati, cloruri, metale, etc.

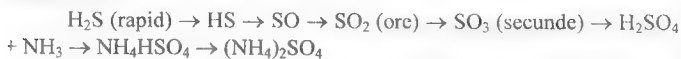
Cu hemoglobina formează verdohemocromogenul și sulfmethe-moglobina.

1.2.7. Hidrogenul sulfurat

Rezultă din fermentațiile naturale în mediul continental (16×10^6 t/an), sub acțiunea sulfobacteriilor și în mediul oceanic (25×10^6 t/an) în zona eufotică, sub formă de sulfură de metil și de dimetil. Cantitatea totală de H_2S obținută prin activități umane este evaluată la 3×10^6 t/an. Conținutul normal în atmosferele nepoluate este sub 0,1 V.p.b., iar C.M.A. este de 15 V.p.b.

Reținerea hidrogenului sulfurat la sursele de poluare se poate realiza prin mijloace: chimice (oxidarea cu aer și electrolitice) și fizico-chimice (absorbție pe cărbune activ, absorbția pe polimeri schimbători de ioni).

Transformările hidrogenului sulfurat, care au loc în atmosferă sunt următoarele:



Are un miros foarte neplăcut (de ouă stricate), de aceea intoxicațiile în laborator cu H_2S sunt rare. În organism este introdus odată cu apele minerale sulfuroase, deci sub formă de soluție apoasă, fără să prezinte nici un pericol, deoarece pe măsură ce este absorbit este și eliminat.

Hidrogenul sulfurat este o substanță intens iritantă a căilor respiratorii fiind considerat un asfixiant prin paralizia pe care o produce asupra centrului respirator. Apare în concentrații crescute în emanațiile vulcanice, în mine adânci, prin descompunerea substanțelor organice cu sulf în absența oxigenului, în urma fermentațiilor anaerobe și în izvoarele termale. Ca surse artificiale cităm emisia de H_2S din industria chimică și rafinării, fabricarea hârtiei Kraft, a mătăsii artificiale și gaz de cocserie. Având o densitate mare se acumulează în locuri declive și se găsește de obicei în prezența și a altor gaze rezultate din fenomenele de descompunere a materiei organice: amoniac, bioxid de carbon, monoxid de carbon, metan și bioxid de sulf.

Hidrogenul sulfurat are o acțiune mai redusă asupra plantelor decât asupra omului și animalelor.

Efectul hidrogenului sulfurat asupra vopselelor și asupra unor metale așa cum sunt cuprul, zincul și aluminiul sunt evidente.

Reținerea hidrogenului sulfurat la sursele de poluare se poate realiza prin mijloace chimice (oxidarea cu aer sau electrolitice) prin mijloace fizico-chimice (absorbția pe cărbune activ sau pe polimeri schimbători de ioni).

STAS-ul 12574-87 prevede pentru hidrogenul sulfurat următoarele concentrații maxime admise medii: 0,015 mg/l pentru 0,5 h, de 0,008 mg/l pentru 24 h.

1.2.8. Compuși ai clorului

1. Clorul

Este un gaz des întâlnit în laboratoare și industrie. Sursele cele mai importante de clor atmosferic sunt procesele de electroliză a clorurilor alcaline; de lichefiere a clorului, de fabricare a unor solvenți organici, a celulozei și hârtiei, a fibrelor sintetice și a pesticidelor organoclorurate.

La temperatura camerei, clorul este un gaz de culoare galben-verzuie cu miros sufocant. Clorul este mai greu decât aerul și solubil în apă. Reacționează cu hidrogenul în prezența luminii, cu oxizii și hidroxizii dar și cu metalele fiind coroziv. Unele metale ard în clor, indiferent de temperatură (sodiu și potasiu), iar altele numai în stare de pulberi fine (Fe, Cu, P, etc.).

Dacă concentrația de clor din apă depășește 250 V.p.m., apa are un gust neplăcut, iar HCl rezultat din reacția clorului cu apa din țesuturi, are acțiune iritantă, producând hiperacidități stomacale, urmate de ulceratii.

Acțiunea clorului asupra organismului uman este diferită în funcție de concentrație. Astfel la concentrații mici (1 ppm) are efect iritant asupra mucoaselor oculare și ale aparatului respirator, fiind un gaz sufocant, provocând formarea edemului pulmonar. În urma acțiunii iritante se pot produce accidente grave, chiar mortale, dacă omul se află în calea jetului de clor vehiculat de aer, ieșind eventual cu presiune dintr-un recipient. Cl₂ reacționează cu grupările -NH₂ din proteine formând HCl:



La concentrații de 14-21 ppm poate deveni periculos la o expunere mai mare de 60 de minute iar la 100 ppm poate deveni periculos la o expunere mai mare de un minut.

STAS-ul 12574-87 prevede o limită a concentrației maxime admise medii de 0,1 mg/m³ pentru 0,5 h și de 0,3 mg/m³ pentru 24 h.

2. Acidul clorhidric (HCl) poate fi de origine vulcanică, se poate găsi în izvoarele termale sau prin descompunerea CH₃Cl. Din punct de

vedere antropogen rezultă din arderea cărbunilor și descompunerea hidrocarburilor clorurate.

3. *Clorura de metil* $\text{CH}_3(\text{Cl})$ rezultă din arderea lentă a materialelor organice, a tutunului și în PVC.

4. *Cloroformul* (CHCl_3) este de origine antropogenă provenind din industria farmaceutică. Este folosit ca solvent. Provine din arderea combustibililor, înălbirea furnirului lemnos, descompunerea tetracloretilenei.

5. *Tetraclorura de carbon* (CCl_4) are origine antropogenă, rezultând din solvenți, material ignifug și descompunerea C_2Cl_4 .

6. *Metilcloroform* (CH_3CCl_3) – solvent, degresant.

7. *Tetraclor-etenă* (C_2Cl_4) – solvent, degresant și curățare uscată.

8. *Fluoro-cloro-hidrocarburi* (CCl_3F , CCl_2F_2 , $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$, $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$, C_2ClF_5) – aerosoli, spray-uri, agent refrigerator, solvent, spumant.

1.2.9. Alte gaze în urme

1. *Hidrogenul* se găsește în oceane, soluri, provine din oxidarea metanului, a isopirenului și terpenelor, având ca origine antropogenă gazele de eșapament, oxidarea CH_4 prin formaldehidă.

2. *Hexafluorura* (SF_6) – izolator electrotehnic, tetrafluormetan, CF_4 , industria aluminiului.

3. Fluorul și acidul fluorhidric

F_2 este un gaz mai toxic decât clorul. Reacționează cu vaporii de apă din atmosferă formând HF un gaz deosebit de reactiv. Fluorul apare la prepararea aluminiului și a acidului fluorhidric, la conversia fluoroapatitei la H_3PO_4 , îngrășăminte superfosfatice etc. Acidul fluorhidric este foarte toxic și corosiv, mai toxic decât F_2 , atât pentru om cât și pentru plante.

Intoxicația cu fluor se numește fluoroză și este des întâlnită la lucrătorii din industria fluorului, a aluminiului (cei care manipulează apatita – CaF_2 și criolitul – Na_3AlF_6), de la industria îngrășămintele chimice și de la gravarea sticlei etc.

Elementul chimic fluor este unul din constituenții naturali ai organismului (în sânge, în țesuturi, în dinți și în oase – 90 % din totalul de fluor). În cantități mici are un rol benefic, prin contribuția la cristalizarea smalțului dentar și prevenirea cariilor; dar dacă apa de băut conține mai mult de 1 V.p.m. fluor atacă smalțul dentar și produce perturbări în procesul de osificare. Inhalat sau ingerat se acumulează în organism, în special în țesuturile osoase, unde reacționează ușor cu calciu și are ca efect îngroșarea oaselor, deformarea scheletului, spondiloză anchilozantă și ateroscleroză.

În plante, F_2 se combină cu magneziul din clorofilă și le perturbă, astfel, procesul de fotosinteză.

Fluorul se găsește în cantități mari în roci, în apele reziduale, în pulberile și fumul de la termocentrale, turnătorii, fabrici de sticlă și în îngrășămintele fosfatice. Este mult mai activ decât clorul. Poate să apară în atmosferă sub forma gazoasă (HF , SiF_4 , H_2SiF_6) și sub forma de pulberi și aerosoli (NaF , $Na_3^+AlF_3$, CF_4).

4. Acidul cianhidric și cianurile

Acidul cianhidric (HCN) este un lichid incolor, miscibil cu apa, alcoolul și eterul în orice proporție și are un miros înțepător și neplăcut de migdale amare. Este un toxic foarte puternic. *Cianurile* ($NaCN$, KCN , cianurile metalelor grele) au miros caracteristic de acid cianhidric și sunt hidrolizate. Acidul cianhidric și sărurile lui sunt considerate a fi otrăvurile cele mai puternice. La mamifere, doza de 1 mg/Kg corp este mortală.

Acidul cianhidric, numit și acid prusic, se găsește în plante, în stare liberă sau combinat.

Gazele de cocserie conțin cantități mici de HCN . Sursele de poluare cu HCN și cianuri se datorează întrebuințării acestora la prepararea unor combinații cianice, în sintezele din chimia organică (sinteza acrilonitrilului, monomer pentru rășina sintetică poliacrilonitril), folosirii ca antidăunător, la extragerea aurului și argintului prin metoda cianurării, în galvanotehnică. Întrebuințările acidului cianhidric și a sărurilor lui se face cu o deosebită atenție din cauza extremei lor toxicități.

În unele activități industriale, lucrătorii sunt expuși intoxicațiilor cianurice și anume: la prepararea cianurilor și a terocianurii, a acetocianhidrinei (folosită la obținerea plexiglasului), dar cel mai mult la extragerea metalelor prețioase (aur, argint), prin procedeul de cianurare, și în galvanotehnică (aurari, argintari, cadmierii.).

În cadrul mecanismului de acțiune, HCN și cianurile se combină cu glucoza, albuminoidele, sulf și fierul ionic, formând compuși deosebit de stabili, în urma cărora nu mai pot folosi oxigenul din sânge.

1.2.10. Prafurile industriale (pulberi)

Sunt deosebit de toxice (dacă conțin compuși de Pb , Cd , P) și nocive provocând alterări mecanice ale țesutului aparatului respirator.

Un loc aparte îl ocupă poluarea datorată fabricilor de ciment. Se estimează că în procedeul uscat la faza de măcinare se elimină în atmosferă sub formă de praf 1-3% din materia primă prelucrată (calcar+argilă). Aceasta se dispersează pe distanțe mari ducând la depuneri de 500-1000 t/km²/an în zonele limitrofe reducând transparența

atmosferei și diminuând procesele de fotosinteză, deci reducând producția agricolă.

În ceea ce privește pulberile metalurgice se estimează că se pierd în atmosferă cca. 8 kg pulberi/t de fontă, 40 kg/t oțel și 450 kg/t aluminiu.

1. Aerosolii

Aerosolii reprezintă o categorie de poluanți formată din particule solide sau lichide, dispersate într-un mediu gazos - aer. Acestea au dimensiuni cuprinse între 100-0,01 μm dispersate în mediu gazos. Stabilitatea lor în aer este determinată în special de mărimea particulelor (tabel 1.6), cele mai mari sedimentând repede, iar cele cu dimensiuni submicronice putând persista mult timp în atmosferă.

Tabel 1.6

**Viteza de sedimentare a particulelor
în funcție de diametru**

Diametrul particulei în μm	Viteza de sedimentare
1	2
1000	4,02 m/sec
500	2.82 m/sec
100	0,30 m/sec
50	75,20 mm/sec
10	3,01 mm/sec
5	0,75 mm/sec
0,5	0,0356 mm/sec
0,1	0,0102 mm/sec
<0,1	0,001 mm/sec

În mod obișnuit în funcție de caracteristicile particulelor se utilizează termenii: pulberi, ceață, fum.

Provin în special din industria metalelor neferoase la obținere și utilizare precum și la incinerarea deșeurilor. Unele metale grele (Cu, Fe, Zn) în cantități extrem de mici sunt elemente esențiale pentru corpul uman, dar altele (Pb, Cd, Hg, etc.) au efecte toxice deosebite asupra omului.

2. Pulberile sedimentabile și în suspensie

Pulberile sedimentabile sunt reprezentate de particule cu diametrul de 20 μm și densități care le favorizează depunerea conform legii gravitației. După ce sunt emise în atmosferă acestea se depun pe sol, vegetație etc.

Pulberile în suspensie (ceață și fum) sunt reprezentate de particule de dimensiuni mai mici (diametrul $< 20 \mu\text{m}$) care rămân în aer timp îndelungat și au un comportament asemănător gazelor.

Pulberile sedimentabile și în suspensie formează particulele aeropurtate totale.

Injectarea de particule solide în atmosferă constituie un element important al contaminării sale. Pulberile pot proveni din surse naturale (eroziune eoliană, vulcanism), iar cea mai mare parte din surse industriale (combustie, industriile extractive, siderurgică, de materiale de construcție). Din punct de vedere chimic au fost detectate în pulberi numeroase varietăți de minerale: cuarț, calcit, feldspat, ghips, anhidrid, azbest.

După dimensiunea lor particulele de pulbere se clasifică în: pulberi cu particule de diametru mai mare ($\Phi > 10^{-7}\text{m}$), sedimentabile și pulberi de dimensiuni coloidale ($\Phi < 10^{-7}\text{m}$), tip aerosoli și nesedimentabile.

Dimensiunea minimă a particulelor și compoziția granulometrică au o mare importanță în alegerea sistemului de desprăfuire. Particulele sedimentabile sunt răspândite până la 3 km, ele depunându-se pe sol în apropierea surselor de emisie.

Particulele de dimensiuni inferioare de 10^{-6}m sunt foarte importante din punct de vedere meteorologic, constituind nuclee de condensare a vaporilor de apă. Particulele cu $\Phi < 10^{-6}\text{m}$ rămân suspendate în atmosferă și influențează intensitatea radiației solare și indirect temperatura din troposferă. Dimensiunile mici ale particulelor și deci suprafețele specifice mari ale acestora au proprietăți caracteristice (absorbție, agregare, încărcare electrică, absorbție de radiații). În afară de troposferă, există concentrări de pulberi și în stratosferă, acestea fiind în principal de origine meteorică, pulberi vulcanice, sulfat de amoniu etc.

După formare, acestea sedimentează lent spre sol jucând un rol deosebit în biociclurile sulfului și azotului.

Pulberile, în funcție de dimensiuni și comportarea în atmosferă, se pot clasifica în:

- pulberi sedimentabile constituite din particule cu diametrul mai mare de $10\mu\text{m}$ rezultate din procese mecanice, construcții de drumuri, pulverizarea solului de către autovehicule, unele industrii ca siderurgia, industria materialelor de construcții sau ca urmare a acțiunii de eroziune a vântului asupra solului. Această categorie se caracterizează printr-o stabilitate mică în atmosferă deoarece se sedimentează în funcție de mărime, cu o viteză uniform accelerată.

- Pulberi în suspensie, cu diametrul particulelor cuprins între 10-0,1 μm , rezultate în special din procesele industriale: industria metalurgică, fabricarea acidului sulfuric, fabricarea celulozei etc. Stabilitatea în atmosferă a acestor pulberi este determinată de mărimea particulelor, iar în absența curenților de aer se sedimentează cu o viteză uniformă, conform legii lui Stokes.

- Pulberi în suspensie, cu diametrul particulelor sub 0,1 μm , provin din combustibili și diverse reacții chimice și fotochimice. Acest grup de particule se caracterizează printr-o mișcare întâmplătoare, continuă - mișcare browniană - datorită ciocnirilor cu moleculele fazei disperse. În aceste condiții particulele din acest domeniu de mărime, practic nu se sedimentează. Persistența lor în atmosferă depinde de posibilitatea întâlnirii cu alte particule, cu care prin coagulare formează agregate, care datorită mărimii se sedimentează.

Compoziția chimică a pulberilor este foarte variată și dependentă de natura surselor de poluare astfel:

Pulberile emise de centralele termice care ard cărbune sunt formate din particule de cărbune și o serie de oxizi ca: Fe_2O_3 , MgO , CaO , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , precum și hidroxid de siliciu, sulfați și fosfați.

Pulberile emise de oțelării pot conține până la 90% fier sub formă de Fe_2O_3 , iar pulberile emise de fabricile de ciment sunt un amestec de oxizi în care predomină CaO , CaCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 .

Autovehiculele cu motoare diesel emit particule de funingine, iar cele cu motoare cu explozie care consumă benzină cu cifră octanică ridicată, în afară de funingine, emit particule de plumb sub formă de halogenuri și oxihalogenuri.

În afară de componentele de origine anorganică, particulele de origine organică sau substanțele organice adsorbite pe particulele în suspensie, au o importanță deosebită. Analiza chimică a pulberilor din atmosfera marilor orașe a evidențiat prezența hidrocarburilor aromatice policiclice - substanțe cert cancerigene.

Sursele de pulberi sedimentabile au acțiune alergică fotodinamică, cancerigenă, infectantă sau infestantă, iritantă și fibrozantă sau pneumoconigenă.

Alte surse de poluare sunt reprezentate de fabricile de ciment și azbest, laminoarele de oțel, turnătoriile de metale, centralele termoelectrice generatoare de energie electrică sau termică, care folosesc drept combustibili cărbunii, instalațiile de corticare a bumbacului, motoarele diesel, elevatoarele pentru manipularea grânelor, șantierile de

construcții și demolări, autovehiculele care transportă diferite materiale de construcții, pot constitui cele mai importante surse de poluare. Mai puțin semnificative, totuși, pe lista surselor de poluare mai trebuie înscrise, de asemenea, sobele și șemineurile etc, care folosesc drept combustibil lemnele sau cărbunii și care, prin ardere produc particule fine antrenate de fum și răspândite în atmosferă. Mai trebuie arătat că există și posibilitatea formării de particule chiar în atmosferă, în urma unor procese fizice sau chimice.

Substanțele toxice aeropurtate. De la începutul secolului au fost sintetizate aproape 10 milioane de substanțe chimice, unele foarte toxice, din care o parte sunt folosite direct, iar cea mai mare parte sunt folosite ca materii prime pentru fabricarea milioanei de produse finite necesare omului. Substanțele toxice aeropurtate așa cum sunt acrilamidele, acroleina, aldehidele, arsenul, azbestul, benzenul, bifenolii, policlorurați, clorura de vinil, cloroflorocarboni, dioxinul etc., pot fi de origine organică sau anorganică. Acestea după cum sunt emise în aerul atmosferic sunt antrenate ușor de vânt la distanțe mari de surse, găsindu-se uneori la distanțe mari de locul de emisie-pătrundere în atmosferă.

Sursele de poluare sunt provenite de la procesele industriale și de manufactură, folosirea diferiților solvenți, stațiile de epurare a apelor uzate, prelucrarea unor reziduuri periculoase - menajere sau industriale - incineratoare și în mare măsură de la motoarele autovehiculelor.

Turnătoriile de metale, rafinăriile, stațiile de ardere a carburanților, ca de exemplu de la manufacturile de plastice și substanțe chimice și de la stațiile care au drept carburant gazul metan, emit substanțe toxice aeropurtate, în primul rând substanțe anorganice toxice ca: plumb, cadmiu, arsen, crom, mercur, beriliu etc.

Oamenii și animalele pot fi expuse direct la aceste substanțe toxice în primul rând prin inhalare. Expunerea indirectă survine după ajungerea particulelor aeropurtate pe sol sau în apă și pot afecta deopotrivă oamenii și animalele terestre și acvatice prin ingestia de apă și de alimente poluate, precum și plantele.

Poluarea cu materie sub formă de particule. Termenul PM include particulele solide, dar și picăturile lichide prezente în aer. Multe sunt surse antropogene, dar și naturale, care emit în aer PM-uri dar și alți poluanți care reacționează în atmosferă și formează PM-uri. Atât particulele solide cât și cele lichide au mărimi variate. Cele cu diametrul de 10 micrometri sunt cele mai periculoase pentru sănătatea umană, deoarece se inhalează și se acumulează în sistemul respirator. PM-urile cu diametrul sub 2,5 micrometri sunt denumite și *particule fine* și rezultă în procesele de

combustie. Particulele cu diametru între 2,5 și 10 micrometri sunt considerate grosiere și apar în urma proceselor de sfărâmare-macinare și ca praf de la șoselele asfaltate și neasfaltate.

Din punct de vedere al pericolului pentru sănătate a fost impus indexul de calitate a aerului (AQI) în care 100 înseamnă început de pericolozitate a poluantului pentru sănătate. Pentru $PM_{2,5}$, 1 AQI de 100 corespunde la 40 micrograme/ m^3 , media pentru 24 ore, iar pentru PM_{10} la 150 micrograme.

Exemplu: pentru $0 < AQI < 100$, $PM_{2,5}$ și PM_{10} nu au efecte asupra sănătății; pentru $100 < AQI < 200$, cele două PM-uri au efecte nesănătoase pentru persoanele sensibile; pentru $200 < AQI < 500$ PM-urile sunt foarte periculoase și nesănătoase pentru organism.

Se estimează că în atmosferă, zilnic, se împrășteie 10 milioane tone de particule solide. Afecțiunile respiratorii, cum ar fi astmul, sunt determinate de particulele grosiere, iar expunerea la particule fine conduce la o moarte prematură. Cei mai expuși sunt copiii și bătrânii, în special cei suferinzi de plămâni și inimă.

Un alt tip de poluare o reprezintă cea din interiorul încăperilor. Astfel, în anul 1992 unele agenții de mediu, cum ar fi EPA (US) au inițiat programe de studiu a calității aerului din interior și a surselor ce generează poluanții aerului din interior, acesta contaminându-se atât cu contaminanți prezenți în aerul exterior, cât și cu cei proveniți din sursele din interior.

Termenul de calitate a aerului din interior se referă la anumite caracteristici fizice, chimice și biologice ale acestuia. Cauza primară o constituie sursele de poluare din interior, care eliberează poluanții gazoși sau particulele. Ventilația inadecvată poate contribui la ridicarea nivelului poluanților prin eliminarea parțială a acestora în exterior. Temperatura și umiditatea ridicată sunt un alt factor care duce la creșterea concentrației unor poluanți din interior. Oamenii petrec în medie 90% din timp în interiorul încăperilor și, ca atare, riscurile asupra sănătății sunt mai mari decât la persoanele care petrec mai mult timp în aer liber.

Calitatea aerului de interior depinde și de condițiile de viață, cum ar fi diferențele dintre țările dezvoltate și cele în curs de dezvoltare, sau între zonele urbane și cele rurale. Astfel se estimează că în condiții vulnerabile, datorită timpului petrecut în interiorul locuințelor, respectiv expunerii în primul rând la fumul rezultat în urma combustiei suferă aproximativ 3,5 milioane de oameni.

Sursele de poluare din interiorul locuințelor includ: sursele de combustie (lemn, cărbune, gaz, cherosen, dar și produși din tutun), materialele de construcții, materiale de izolare, materiale de mobilier,

carpetele și covoarele în special cele sintetice; produse de întreținere ale interioarelor; produse de uz personal; sistemul de încălzire centrală, precum și cel de răcire; sursele exterioare (radon, pesticide); poluanții aerului din exterior.

Calitatea aerului din interior poate fi îmbunătățită într-o anumită măsură prin: controlul surselor de poluare (folosirea vopselelor cu un nivel scăzut de VOC, îndepărtarea spumei uretanice din construcția clădirii etc.); controlul umidității, în special eliminarea igrasiei și deci apariția mușgaiului, umiditatea interioară ideală pentru majoritatea oamenilor fiind între 30-60%; evitarea producerii CO și a altor poluanți din combustie; interzicerea fumatului în clădiri, alegerea corectă a mobilierului din lemn masiv, filtrarea aerului.

Praful este un amestec complex care conține o varietate de compuși chimici organici sau anorganici, microorganisme, particule fine de natură animală sau vegetală. Unele dintre ele se depun relativ rapid pe diferite suprafețe, iar altele rămân în suspensie în aer pentru perioade mari de timp.

În spațiul extraterestru praful este mai simplu, fiind format din gaze înghețate, metale și bucăți de minereu în procent foarte mic, provenite în urma impactului dintre planete și meteoriți sau comete.

Astfel, praful poate fi considerat un indicator al poluării mediului, în special al aerului interior sau exterior. În funcție de proveniența prafului, acesta poate fi clasificat în trei categorii: praf atmosferic (aiborne dust); praf fugitiv (fugitive dust); praf casnic (household dust).

Praful fugitiv. Termenul de praf fugitiv este un termen relativ nou pentru o problemă mai veche. Praful fugitiv este un tip de poluare a aerului datorată unor surse nestaționare de poluare. Acesta conține cantități mici de particule respirabile, răspândite pe zone extinse, care nu provin dintr-un loc fix. Principalele surse sunt drumurile nepavate, activitățile agricole, construcțiile. Sursele naturale, precum eroziunea eoliană, sunt responsabile într-o mai mică măsură de apariția prafului fugitiv. Alături de gazele de eșapament și de gazele emise de la coșurile industriale, praful fugitiv este o componentă de mare interes a aerului ambiental. Principalele surse, în ceea ce privește praful fugitiv sunt următoarele: peste 40% - din drumurile nepavate; 19% - diferite surse; 17% - surse naturale; 13% - construcții; 8% - șosele pavate; 3% - alte surse.

Mărimea particulelor individuale de praf se exprimă în microni. Importante pentru sănătatea umană sunt PM_{2.5} (particule materiale cu diametrul sub 2.5 microni) și PM₁₀ (particule materiale cu diametru

cuprins între 2.5 și 10 microni), acestea din urmă fiind componenți majori ai prafului.

Particulele materiale includ particulele solide sau lichide aflate în suspensie în aer. Particulele materiale, alături de CO, SO₂, NO₂, O₃ și Pb, fac parte din grupa celor șase poluanți prioritari (criteria pollutants) incluși în Standardul de Calitate al Aerului Curat.

Standardul de Calitate al Aerului Curat (EPA) prevede ca media anuală pentru PM₁₀ să nu depășească 50 microni/m³, iar pentru 24 ore să nu depășească 150 microni/m³.

Praful casnic este un amestec eterogen format din particule organice și anorganice și diverse substanțe chimice. În praful casnic au fost detectate 140 de chimicale sau grupe de chimicale. Astfel, acesta poate fi privit ca un indicator al calității aerului de interior.

În principal, praful casnic este compus din:

- particule fine de piele și păr uman, materiale foarte atractive pentru insecte;
- ceară, polen, fungi, mușegai, licheni;
- particule fine de lemne, nylon, cauciuc, vopsea, hârtie, fire de lână, resturi vegetale sau animale;
- chimicalele, unele dintre ele fiind toxice:
 - metale toxice (Pb, Cd, Hg, As, Cr);
 - pesticide organoclorurate, organofosforice, triazinice;
 - PCB, PCCD/F (sute de compuși);
 - alchilfenoli: nonil și octil fenoli; nonilfenol și octilfenol etoxizi;
 - compuși bromurați inhibitori de flăcări: difenileteri polibromurați (PBDE); hexobromociclododecan (HBCD); tetra-bromobisfenol-A (TBBP-A);
 - compuși organostanici: butilstanii (BT); octilstanii (OT); tributilstanii (TBT);
 - esteri ftalici;
 - parafine clorurate cu catenă scurtă (SCCP); C₁₀, C₁₃ și grad de clorurare 40-60%.

Suntem zilnic expuși la acești compuși chimici și la pericolul pe care aceștia îl reprezintă pentru sănătate:

- *alchil fenoli* (prezenți în cosmetice, produse de îngrijire personală) – dereglări hormonale;
- *esteri ftalici* (PVC de calitate superioară: vinil) dereglări ale sistemului de reproducere;
- *compuși organostanici* (stabilizatori PVC) – imunotoxici;
- *compuși bromurați* (compuși ignifugi) – disfuncții endocrine;

- *parafine clorurate* (adaos de mase plastice, vopsele) - cancerigene;
- *PAH* (produși secundari de combustie) – cancerigeni pentru om și animale;
- *PCB* (produși industriali și secundari) - cancerigeni, atacă sistemul imunitar și de reproducere, nervos sau endocrin;
- *Pesticide* (produși industriali) – cancerigene, afectează sistemul endocrin și hormonal;
- *PCDD/F* (produși secundari) – foarte toxici, slăbesc sistemul imunitar, produc dezechilibre hormonale, cloracnee;
- *metale grele* – toxice, cu diverse efecte asupra sănătății umane;

Principalele surse de praf casnic sunt activitățile simple, precum plimbatul sau folosirea mobilierului din încăpere, procesul de aspirare sau curățare a prafului, vopsitul, dansatul. S-a dovedit că ștergerea prafului nu este sursa principală, două persoane plimbându-se doar prin cameră emit o cantitate de aproximativ 2 mg/minut, cantitate aproape dublă față de cantitatea de particule emisă în urma fumării unei țigări. O altă sursă de particule materiale fine o reprezintă unele materiale de construcții, precum betonul sau cimentul, acestea pot emite particule materiale, în interiorul clădirii, pe o perioadă de până la 2 ani de la turnare.

În praful casnic au fost identificate numeroase metale grele. Pentru marea majoritate a metalelor grele prezente în praful casnic, concentrația acestora este mai mare decât nivelul natural sau concentrația acestora din praful stradal, fapt evidențiat și de un studiu efectuat de Kettles și Shilts în orașul Ottawa (1994) (Tabel 1.7).

Tabel 1.7

Concentrația metalelor grele, mg/kg, casnic și nivelul natural al acestora (după Kettles și Shilts, 1994)

Metal	Praf stradal n=45	Praf casnic n=48	Nivelul natural n>1780
Ag	0.2	4.5	0.3
As	2	13	8
Cd	0.6	15.3	0.4
Co	11	12	38
Cr	59	157	105
Cu	188	382	205
Fe	25950	19120	69000
Hg	0.06	6.57	0.22

Mn	534	366	1350
Mo	2	4	6
Ni	19	103	86
Pb	68	969	28
U	1	0.9	5.7
Zn	184	1226	220

• Multe procese industriale și traficul sunt în principal responsabili pentru prezența metalelor în aerul ambiental, a căror concentrație depinde de mărimea particulelor de praf.

1.2.11. Metalele grele și compușii lor

Metalele grele sunt metale stabile sau compuși ai metalelor a căror densitate este mai mare de 4.5 g/cm^3 , numite plumb, cupru, nichel, cadmiu, platină, zinc, mercur. Metalele grele sunt constituenți naturali ai scoarței terestre. Aceștia sunt stabili și nu pot fi degradați sau distruși, și astfel ei tind să se acumuleze în soluri sau sedimente. Oricum, activitățile umane au alterat drastic ciclurile biochimice și geochimice și echilibrul unor metale grele. Principalele surse de metale grele sunt sursele punctuale industriale, cum ar fi mine, turnătorii, și sursele difuze, cum ar fi arderea unor produse, traficul rutier etc. Metalele grele relativ volatile și cele care se atașează particulelor aeropurtate pot fi dispersate pe zone întinse.

1.2.11.1. Plumbul

Plumbul este un element cu densitate mare care este ușor, flexibil și maleabil. Plumbul nativ este rar în natură. Plumbul se găsește în minereurile care conțin zinc, argint și cupru și este extras împreună cu aceste metale. Plumbul apare în mod natural în mediu. Majoritatea concentrațiilor de plumb care se găsesc în mediu sunt rezultatul activității umane. Datorită folosirii plumbului în gazolină se constituie un ciclu artificial. Din plumbul ars în motoarele mașinilor, rezultă săruri ale plumbului (cloruri, bromuri, oxizi). Aceste săruri intră în mediu prin gazele de eșapament. Particulele mai mari vor cădea pe pământ imediat și vor polua solul și suprafața apelor, particulele mai mici vor traversa distanțe lungi prin aer și vor rămâne în atmosferă. O parte din acest plumb va cădea înapoi pe pământ odată cu ploile. În apa de ploaie s-au determinat concentrații de 40 mg de Pb. Ciclu plumbului cauzat de

producția umană este mult mai extins decât ciclul natural al plumbului. Omul preia Pb atât prin respirație, dar mai ales prin alimente ($330 \mu\text{g}/\text{zi}$).

În aerul atmosferic plumbul poate proveni și de la întreprinderile care prelucreează plumb sau compuși ce conțin plumb. Plumbul se utilizează la fabricarea acumulatorilor, a grundurilor anticorozive pe bază de miniu (Pb_3O_4) în industria constructoare de mașini și aditivi (etilare- $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$), pentru creșterea cifrei octanice a benzinelor ($1,2 \text{ g/l}$ crește CO de la 65 la 92, reduce consumul de benzină cu 15% prin creșterea puterii motorului cu 40%). Gazele de eșapament conțin plumb sub formă de vapori, care se condensează, se formează suspensii și se depun pe plante și sol poluându-le. Se răspândește în atmosferă sub formă de bromură de plumb sau oxid de plumb, un praf fin, care se depune pe solul din apropierea șoselelor.

Produsele alimentare pot fi contaminate cu plumb datorită: folosirii insecticidelor care conțin plumb în pomicultură și viticultură (arseniatul de plumb; foițele de staniol, care conțin 10% plumb, cu care se ambalează alimentele; aliajele bogate în plumb, cu care se lipesc ustensilele de bucătărie, vasele din tablă și falțul longitudinal al cutiilor de conserve).

Acțiunea toxică a plumbului începe la concentrații mici, având loc prin mecanisme fiziopatologice de blocare a unor funcții enzimaticе și a radicalilor - SH, având consecințe asupra proceselor de oxidoreducere celulară.

Plumbul reduce rezistența organismului la infecții, afectează funcțiile sistemului nervos, micșorează capacitatea de oxigenare a sângelui (transformă hemoglobina ireversibil), acționează asupra fertilității. De asemenea are acțiune sinergică cu NO_x ducând la intoxicații deosebit de grave (boala Saturnism). Copiii sunt mai vulnerabili, asimilând o cantitate de 10 ori mai mare ca un adult.

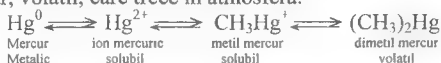
1.2.11.2. Mercurul

Mercurul este singurul metal care se găsește în stare lichidă la temperaturi obișnuite. În mediu apare sub formă naturală. Poate apărea în multe forme stabile, având un timp de viață mare este transportat pe distanțe largi. Mercurul este singurul metal care se găsește în toate cele trei medii majore (apă, sol, atmosferă).

Sursele de mercur sunt: naturale și din activitatea umană.

Ciclul biochimic al mercurului este preponderent sedimentar. Compușii naturali (din vulcanism și eroziune) și industriali sunt antrenați de cursurile de apă spre ocean. Jensen și Jernolov (1967) au evidențiat rolul bacteriilor din nămolurile bentonice, de a produce transformarea

oricărei forme de mercur (metalic, compus organic sau mineral) la dimetil mercur, volatil, care trece în atmosferă.



Mercurul este folosit mai ales în industria chimică, la fabricarea vopselelor, a hârtiei, a unor pesticide și fungicide, a produselor farmaceutice, a dezinfectanților.

La prepararea sodei caustice, de exemplu, la fiecare tonă de sodă sunt deversate cca. 200 g Hg. O parte din acest produs rămâne și în soda care se folosește și în unele ramuri ale industriei alimentare.

O altă sursă de poluare cu mercur o constituie arderea combustibililor fosili. Anual, în urma acestui proces, în atmosferă ajung cca. 5000 t Hg.

Cea mai mare parte a mercurului provenit din activitatea umană se degajă în atmosferă prin migrare și transformare, el ajungând în mediul acvatic unde se acumulează, mai ales în organisme sub forma unor produși foarte toxici.

Unii compuși ai mercurului precum sublimatul coroziv (HgCl_2), compușii organomercurici (metilmercurul și dimetilmercurul) sunt cunoscuți de mult timp ca fiind foarte toxici.

Compușii metilmercurici provoacă aberații cromozomiale, afectează celulele nervoase ale creierului, deteriorarea coordonării nervoase, anomalii psihice etc.

Mecanismul chimic al acestor procese pare a consta în afinitatea mare a mercurului față de sulful din moleculele proteice, ceea ce afectează tranzitul de ioni prin membrane, activitatea enzimatică, activitatea mitocondriilor etc.

Cercetările efectuate arată că toxicitatea mercurului este diminuată de către seleniu. Seleniul duce la scăderea nivelului de mercur din organe și schimbă legarea sa de către proteinele solubile. Efectul are loc datorită competiției între Se și Hg pentru grupele SH ale proteinelor.

Apare la obținerea lui și la utilizarea în diferite sectoare: industria clorosodică (electroliza cu catod de Hg), energetica nucleară (agent de transfer termic), la sinteza fungicidelor, prepararea unor catalizatori, fabricarea instrumentelor de măsură, etc. El blochează grupele SH din aminoacizi și deci dereglează reacțiile redox din organismele vii și se acumulează pe lanț trofic. În urma unor transformări biochimice (deșeurile care ajung în mări și oceane) rezultă Hg elementar care este metilat de microorganisme formându-se metilmercurul. Acesta este

asimilat de fitoplancton, se acumulează în zooplancton și se concentrează în moluște, crustacee, pești fitofagi, pești carnivori, rechini. Peste 95% din mercurul dozat este MeHg, derivatul cel mai toxic, o otravă cu acțiune cumulativă, absorbită în întregime la nivelul aparatului digestiv.

În ambele cazuri (Pb, Hg) se impun restricții severe privind controlul scăpărilor în atmosferă și menținerea unor limite strict admise.

În cazul Hg-ului pentru reducerea vaporilor se utilizează gazarea încăperilor cu H_2S cu care se combină, urmată de ventilarea puternică a spațiilor afectate de noxe.

Problema poluării aerului cu Hg reprezintă o preocupare prioritară pentru mai multe organisme internaționale, pentru că sunt evacuate cantități mari și necontrolate de Hg. Deșeurile de Hg din mediul natural nu pot să fie nici micșorate și nici recuperate.

1.2.11.3. Arsenul

Arsenul este un metaloid care formează o varietate de compuși anorganici și organici. Arsenul din aerul ambiental este de obicei sub formă de fracțiuni de particule fine PM 2.5. Se găsește în mod natural în concentrații mici. Apare în sol și minerale și poate intra în aer, apă și pământ prin furtunile de praf și scurgerile de apă. Arsenul din atmosferă provine din surse variate: vulcanii eliberează cca. 300 t/an și microorganismele eliberează metilarsen volatil până la cca. 20.000 t/an, dar activitățile umane sunt responsabile de mai mult de 80.000 t de arsen pe an, eliberat din arderea combustibililor fosili.

În urma studiilor s-a ajuns la concluzia că omul introduce anual în organism 7,2 mg arsen, așa numitul arsen „pseudonormal”, care este aproape în întregime eliminat, rămânând totuși o cantitate de 0,3 - 3 mg arsen.

S-a determinat, de asemenea, că unii compuși ai arsenului, în doze mici, au acțiune terapeutică și un rol favorabil în nutriție. Acest arsen este ingerat odată cu alimentele, ce conțin, în general, 0,25 mg/kg, unii pești 10 mg/kg, iar unele fructe de mare 1 000 mg/kg.

Tutunul conține cca. 10 $\mu g/g$ foi uscate din care 10-20 % trece în fumul de țigară.

Odată cu sinteza antibioticelor a mai scăzut importanța compușilor organo-arsenici, care au avut un rol deosebit în terapia numeroaselor boli de piele. Dar, s-a constatat la unii pacienți, după 30 ani, că pe locurile tratate au apărut tumori canceroase.

Arsenul este o substanță toxică aeropurtată, fiind emisă în aerul atmosferic și antrenată ușor de vânt la distanțe mari de sursă. Oamenii și

animalele sunt expuse direct la această substanță toxică prin inhalare. Expunerea indirectă survine după ajungerea particulelor aeropurtate în sol sau în apă, afectând oamenii și animalele terestre și acvatice, prin ingestia de apă și alimente poluate. Sursele de poluare cu arsen sunt reprezentate de procesele industriale de fabricare, de manipulare a substanțelor chimice, metalurgia feroasă (poluantă în fazele de cocsifiere, aglomerarea minereurilor, producerea de fontă în furnale, rafinarea metalelor în oțelării), metalurgia neferoasă, industria materialelor de construcții (poluează cu suspensii), industria chimică.

Compușii cu arsen sunt utilizați ca insecticide, poluând fructele și legumele. Dozele remanente pe produse sunt mici și nu prezintă pericol de otrăvire, atunci când sunt folosite rațional și dacă fructele și legumele sunt spălate bine înainte de folosire. Arsenul se găsește în sol în cantități de 0,1-20 ppm, dar în solurile poluate poate ajunge la 8000 ppm. La un conținut de As mobil în sol de 5 ppm, este afectată creșterea plantelor.

Arsenul se găsește în mod normal în toate țesuturile animale și vegetale. Urina omului sănătos conține 0,01 mg As/1l urină. În doze mai mari, atât arsenul, cât și combinațiile sale sunt toxice. Doza letală pentru omul adult este 0,2-0,3 g As. Intoxicația apare după 12 ore și se manifestă prin senzații de contracție la nivelul faringelui, dificultatea de a înghiți, dureri abdominale interne, vărsături de lichide, mucus, bilă și sânge. Bolnavul are contracții ale mușchilor striati, pielea rece, umedă, palidă, pulsul rapid și slab, presiunea arterială mică, respirația superficială și ajunge în comă în 20 ore. Cantități mici de As provoacă intoxicații determinate de dereglări biochimice, datorită formării tioarseniailor, și tulburări enzimactice la nivelul sistemului piruvat-oxalilacetic.

Trioxidul de arsen (arsenic sau șoricioaică), As_2O_3 are un gust dulceag, metalic, neplăcut. Produc excitații locale (vărsături, diaree), însoțite de dureri mari și leziuni în rinichi și ficat. Intoxicații cronice cu arsen se produc prin întrebuințarea acidului arsenic H_3AsO_4 ca oxidant în fabricarea unor coloranți (fuchsina) sau prin folosirea vopselelor pe bază de verde de Paris, care sunt interzise.

Derivații organici ai arsenului, cu structura complicată (cel mai cunoscut, dar în prezent părăsit, este salvarsanul) se foloseau în combaterea sifilisului. A fost descoperit în 1910, de către Paul Ehrlich, fiind un medicament de o importanță epocală în lupta împotriva acestei maladii.

Sulfurile de arsen (As_2S_2 , As_2S_3), ca și cea de mercur, sunt insolubile în apă și nu sunt toxice. De aceea, As_2S_2 este utilizat ca pigment, la prepararea unor artificii iar As_2S_3 ca depilator în tăbăcării.

1.2.11.4. Cromul (Cr)

Cromul este un metal greu, având densitatea mai mare de cinci (este un microelement). Calitatea mediului înconjurător depinde și de pătrunderea și comportarea metalelor grele și de efectele acestora. Sursele de poluare cu crom hexavalent (CrO_3) sunt: industria, aplicarea pe teren a nămolurilor de la stațiile de epurare a apelor uzate, irigarea cu ape uzate, deșeurile, reziduurile și emisiile de la exploatarea miniere și platformele industriale și altele. Dacă emisiile de crom hexavalent ajung în sol și rămân strâns legate de constituenții acestuia, atunci accesibilitatea lor este redusă și efectul dăunător asupra vieții și a mediului înconjurător va fi redus. Dacă, condițiile de sol permit ca cromul să treacă în soluția solului, atunci există un risc de poluare a solului, a plantelor care îl absorb, a animalelor și a omului care le consumă, deci a întregii biosfere. Poate fi levigat de apa freatică și de suprafață, afectând omul și animalele prin apa de băut. Poluarea cu crom, constituie o problemă, acesta fiind toxic pentru plante, animale și om când se găsește în forma de anion oxidat (crom hexavalent).

Cromul este un metal alb - argintiu, foarte dur, fărâmicos, cu punct de topire înalt, iar dacă este lustruit bine se obține o suprafață argintie foarte strălucitoare. În stare compactă prezintă rezistență la agenții atmosferici și la oxidare, chiar la temperaturi ridicate. În natură, se găsește sub formă de combinații (cromit $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$; crocoiza PbCrO_4) sau însoțește aluminiul în mineralele acestuia. Este întrebuințat pentru acoperirea altor metale cu un strat fin de crom, pentru a mări rezistența acestora față de agenții atmosferici și chimici, dar și pentru a fi mai atrăgătoare ca aspect. Depunerea stratului de crom peste alte metale se face prin electroliză (cromaj sau cromare). În industrie, se folosește pentru obținerea unor oțeluri speciale, caracterizate prin rezistența și duritate mare, folosite pentru construirea ustensilelor sau pieselor de mașini foarte solicitate (bile pentru rulmenți). Oțelurile speciale inoxidabile sunt rezistente la coroziune (conțin ferocrom – cu 50 -70 % Cr și un alt metal - nichel, wolfram sau molibden) și se folosesc la construcția, aparatelor și rezervoarelor din industria chimică. În industria electrotehnică se folosesc rezistente electrice (din aliaj $\text{Fe} - \text{Ni} - \text{Cr}$, numit nichel-crom sau nicrom).

Cromul hexavalent (în stare de oxidare +6), se găsește în specii ca oxizii (CrO_3), hidroxizii (H_2CrO_4) și CrO_2F_2 (ioni în soluție, de culoare galbenă). Trioxidul de crom (CrO_3) este higroscopic, se dizolvă ușor în apă, iar la încălzire puternică se descompune în oxid cromatic și oxigen, fiind un oxidant puternic (în contact cu alcoolul sau cu eterul le aprinde). Trioxidul de crom este foarte toxic, soluțiile lui colorează pielea în

cafeniu și apoi o întăresc. Pe această acțiune se bazează întrebuințarea lui pentru prepararea secțiunilor pentru studii microscopice sau preparate anatomice și la tăbăcirea rapidă a pieilor. *Cromații* (sărurile acidului H_2CrO_4), au formula generală M_2CrO_4 ($M=+1$) și au culoare galben. *Cromații* metalelor grele sunt utilizați ca pigmenți de crom (galbenul de crom = cromatul neutru de plumb = $PbCrO_4$, roșul de crom = cromatul bazic de plumb = $PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2$; portocaliul de crom = cromat neutru de plumb + cromat bazic de plumb; galbenul de zinc = sare dublă de cromat de zinc și bicromat de potasiu = $3ZnCrO_4 \cdot K_2Cr_2O_7$). Aceștia sunt rezistenți la aer, la umiditate, au o bună putere de acoperire, dar sunt foarte toxici. Se utilizează ca oxidanți în chimia organică, în pirotehnie, la înălbirea uleiurilor și cerurilor și la prepararea gelatinei cu crom pentru zincografie (după iradierea cu lumină, gelatina devine impermeabilă față de apă).

Cromul trivalent este un constituent esențial, activ și util organismului. Cercetările au demonstrat că cromul trivalent provine din reducerea cromului hexavalent, la nivel celular.

Cromații și bicromații, ce conțin crom hexavalent, sunt în general toxici. Intoxicațiile profesionale cu crom se întâlnesc la lucrătorii din: metalurgie, industria vopselelor, de la colorarea sticlei și porțelanului, de la fabricarea pietrelor semiprețioase și din galvanotehnică.

Pulberile și aerosolii pe bază de crom produc perforarea septului nazal și leziuni ale pielii și mucoaselor.

1.2.11.5. Cadmiu (Cd)

Cadmiul poate fi găsit în natură în combinație cu zincul fiind, alături de zinc și de cupru, un poluant industrial major. În mod natural, anual sunt împrăștiate în mediul înconjurător 25000 t Cd.

Cadmiul este un metal greu, care poate ajunge din aer în sol și în urma acumulărilor biologice ajunge în plante, de unde prin consum trece la animale și om. Pătrunzând în lanțul trofic este supus unor procese specifice. În circuitul Cd în natură acționează diferite bariere biologice datorită cărora are loc o bioacumulare selectivă în scopul apărării organismelor vii împotriva excesului acestui element toxic. Dar, acțiunea barierelor biologice este limitată și are loc o concentrație prin acumulare.

Acest element nociv este considerat în prezent unul din cele mai periculoase metale grele, fiind foarte toxic pentru om și animale. Astfel, orice creștere a conținutului de Cd în aerul atmosferic este periculoasă. În soluri, conținuturile sunt sub 1 ppm Cd, dar au fost înregistrate și valori de peste 1700 ppm în jurul topitoriilor de zinc. Sursele de proveniență cu Cd

sunt fosfații brute, care conțin 0,1-75 mg Cd/1Kg, îngrășămintele cu fosfor, care conțin 5-7 mg Cd/1Kg și diferitele ramuri industriale. Cadmiul este reținut slab de sol și este absorbit și translocat de plante. Toxicitatea Cd pentru plante este foarte mare și se manifestă prin reducerea producției, blocarea proceselor microbiologice, frânarea procesului de sinteză al azotului atmosferic și a proceselor de amonificare, nitrificare și denitrificare.

Având în vedere nocivitatea acestui element pentru om și ținând seama de conținutul lui scăzut în mod natural, se recomandă ca totalul aporturilor care ajung din aer în sol, din diferite surse de poluare (emisii, nămoluri, ape de irigare) să nu depășească 5 Kg/ha.

1.2.11.6. Cuprul (Cu)

După fier, este cel mai utilizat metal, jumătate din producția mondială de cupru folosindu-se în scopuri electrotehnice (mai ales sub formă de conductori). Restul cuprului se folosește sub formă de aliaje (alame Cu-Zn; bronzul Cu-Sn), având destinații diferite. În aer ajunge datorită arderii combustibililor fosili. În urma activităților industriale se combină cu aerosolii, ajungând pe sol prin precipitații. Realizează concentrații mari, datorită activităților umane, erupțiilor vulcanice, pădurilor incendiate. În doze normale (urme) este un element esențial pentru existența umană. Efectele negative, în cazul expunerii îndelungate, pot provoca iritarea mucoasei oculare, deranjamente stomacale, diaree etc. Apa bogată în cupru induce carcinogeneza. Combinațiile cuprului nu sunt foarte toxice, chiar și alimentele conțin câteva mg / Kg de cupru. Doza toxică pentru om este 10 g, deci este foarte mare. În sângele unor animale inferioare (crustacee, moluște), se găsește un colorant care conține cupru, hemocianina, și care îndeplinește aceeași funcție ca hemoglobina din sângele vertebratelor.

Sărurile cuprului sunt otrăvuri puternice pentru alge și ciuperci. De aceea, se impregnează lemnul cu sulfat de cupru sau naftenat de cupru, pentru a-l feri de ciuperci și se stropește vita de vie împotriva manei cu o soluție de sulfat de cupru și lapte de var („zeama bordelează”).

Poluarea cu cupru afectează proprietățile fizice și chimice ale solului, în sensul că solurile poluate cu cupru au un procent mai mic de agregate, o stabilitate hidrică mai mică a agregatelor, decât la creșterea susceptibilității la eroziune și compactare. Asupra plantelor, acțiunea toxică depinde de capacitatea de absorbție și de reacția solului. Conținutul de cupru în plante depinde de concentrația acestuia în sol, faza de vegetație a plantei, specie și soi. Conținutul de 20 ppm Cu în planta este

dăunător pentru aceasta, prin reducerea intensității respirației, încetinirea procesului de formare a clorofilei, având influențe negative asupra activității unor fermenți.

1.2.11.7. Zincul (Zn)

Zincul apare natural în aer, apă și sol, dar concentrații de zinc se găsesc și datorită activității umane. Mult zinc este produs de activitățile industriale, cum ar fi mineritul, cărbunii, arderea deșeurilor și procesarea oțelului. Aplicarea pe teren a nămolurilor de la stațiile de epurare a apelor uzate, irigarea cu ape uzate, fertilizarea solurilor, utilizarea pesticidelor și aplicarea îngrășămintelor organice au dus la creșterea concentrației de zinc în aerul atmosferic și în sol.

Zincul este un metal greu, de culoare cenușiu - albăstrui, utilizat mai ales sub formă de tablă. Cantități mari de zinc se folosesc în industrie pentru acoperirea tablei, a sârmei și a țevelor de oțel cu un strat protector împotriva ruginii.

Poate să ajungă în sol în concentrații de 10-300 ppm. În plante, devine toxic la conținuturi mai mari de 400 ppm Zn, la substanța uscată, pentru că împiedică absorbția altor elemente esențiale. Cantitățile excesive de zinc în sol influențează negativ procesele din sol, prin modificarea proprietăților fizice, fizico-chimice ale solului și prin reducerea activității biologice din sol. Acționează asupra microorganismelor, dereglând procesele de transformare a materiei organice din sol și încetinind procesele fiziologice. Excesul de zinc frânează activitatea de fermentație din sol, reducerea proceselor de descompunere a celulozei, a proceselor de respirație și a activității ureazei.

Zincul este absorbit de plante, acumulându-se în organele verzi ale acestora. Are o toxicitate redusă pentru animale. Pentru om, limita admisibilă în alimente este de 50 ppm substanță proaspătă.

1.2.11.8. Seleniul

Seleniul este printre elementele cele mai rare de la suprafața acestei planete, fiind mai rar decât argintul. Seleniul este prezent în atmosferă ca derivați ai metilului. Forme necombinate ale seleniului au fost găsite ocazional și se cunosc în jur de 40 de minerale care îl conțin, dintre care cele care au cel mult 30% seleniu sunt rare și în general apar împreună cu sulfuri ai metalelor, cum ar fi cuprul, zincul și plumbul.

Cantități reduse de seleniu pot ajunge în sol sau apă prin acțiunea atmosferei asupra rocilor. Acesta este absorbit de plante și se reîntoarce

apoi în aer unde va fi preluat de particulele fine de praf. Seleniul este produs de arderea cărbunelui sau a benzinei, rezultând dioxid de seleniu.

Comportamentul seleniului în mediu depinde puternic de interacțiunea sa cu alți compuși și de condițiile de mediu dintr-un anumit loc și la un anumit moment.

1.2.12. Forme speciale de poluare

1.2.12.1. Substanțele radioactive

Radioactivitatea poate fi naturală și artificială. Dintre elementele radioactive naturale, cele mai multe au fost observate ca provenind din elementele grele U și Th, care nu au izotopi stabili de altfel. Dacă analizăm diagrama de stabilitate nucleară se constată că 83-Bi este ultimul element din tabelul lui Mendeleev, care are izotopi stabili, iar U și Th formează o insulă de stabilitate. Între 83-Bi și 92-U se găsesc deci 9 elemente care formează așa-zisa strâmtoare a radioactivității (toate sunt radioactive, cu timpi de înjumătățire mai mici decât ai uraniului $^{238}_{92}\text{U}$ sau $^{232}_{90}\text{Th}$). Acești nuclizi se dezintegrează prin emisie de radiații α și β . Elementele radioactive din această parte a tabelului lui Mendeleev, se grupează în trei familii radioactive numite și serii naturale ce cuprind și studiul celor doi izotopi ai radonului, Rn-222 (numit radon) și Rn-220 (numit impropriu thoron) care apar în seria de dezintegrare a uraniului și thoriului. Izotopul Rn-219 care apare în familia actiniului are un timp de înjumătățire foarte scurt și nu contribuie semnificativ la radioactivitatea mediului.

Substanțele radioactive ajung în atmosferă ca urmare a unor incidente la centralele termonucleare, din experiențele nucleare, din utilizarea armelor nucleare, iar în ultimul timp din activitățile de neutralizare sau stocare a deșeurilor radioactive. Aceste substanțe ajunse în atmosferă se răspândesc pe suprafețe mari, contribuind la majorarea fondului de radiații terestre. Deși în mediu sunt transmise cantități nesemnificative din aceste substanțe, datorită faptului că pe lângă alte cauze, radiațiile ionizante sunt responsabile de apariția unor boli de care oamenii se tem în mod special, acest tip de poluare creează în rândul populației o stare de panică. Prin efectul ionizant pe care-l produc aceste radiații ionizante afectează bioticul (majorează viteza de degradare a limfocitelor, generează boli maligne, produc mutații genetice) și abioticul (modificări ale structurii chimice ale materialelor cu degradarea unor proprietăți fizico-mecanice). Deoarece, în acest domeniu, nu s-au stabilit CMA-uri, pentru urmărirea variației în timp a concentrațiilor substanțelor

radioactive în componentele mediului și pentru sesizarea unor creșteri semnificative este necesar să se cunoască valori tipice pentru zone mai largi, respectiv: concentrația radioactivă mai des întâlnită în atmosfera superioară în zone fără minereuri radioactive.

Radioactivitatea naturală a aerului este generată de descendenții de viață scurtă ai radioizotopilor Rn-ului (radonul și thoronul) și de radionuclizii proveniți din interacția radiației cosmice cu atmosfera.

Concentrația medie a radonului în aerul din sol este de $2 \cdot 10^{-10}$ Ci/l, în atmosferă deasupra uscatului de $1,2 \cdot 10^{-13}$ - $5 \cdot 10^{-13}$ Ci/l, deasupra oceanelor de $1 \cdot 10^{-15}$ Ci/l, în afara centrelor populate este de $3 \cdot 10^{-14}$ - $5 \cdot 10^{-13}$ Ci/l iar în atmosfera centrelor populate poate fi mai mare rezultând din materiale de construcție, din produșii de poluare, etc.

Concentrația thoronului în aer este în medie de $5 \cdot 10^{-14}$ - $5 \cdot 10^{-15}$ Ci/l.

Produșii activi de dezintegrare a acestor gaze sunt formațiuni solide și de aceea se leagă cu particulele de pulberi din aer. Aceste pulberi sedimentează odată cu precipitațiile și pot produce o mărire a fondului radioactiv.

Există măsurări sistematice ale concentrațiilor acestor radionuclizi în atmosferă liberă (2-4 determinări pe zi) la toate stațiile aparținând RNSRM. Variațiile diurne și pe anotimpuri ale concentrațiilor măsurate au fost amplu comentate în publicațiile de specialitate. De asemenea, au fost puse în evidență corelații ale valorilor măsurate cu fenomenele meteorologice: vânt, presiune, temperatură, precipitații, ceață, etc.

Concentrațiile medii și dispersiile valorilor măsurate în atmosfera liberă sunt prezentate în tabelul 1.8.

Tabel 1.8

Concentrațiile descendenților de viață scurtă a radonului și thoronului în atmosfera liberă (Bq/m^3)

Radionuclid	Minimă	Maximă	Medie
Descendenții radonului	0.8	11.9	5.0
Descendenții thoronului	0.001	0.5	0.25

Concentrația medie a descendenților radonului (socotind o concentrație echivalentă de echilibru) pentru întreg Pământul este estimată de UNSCEAR la 4 Bq/m^3 , iar cea a descendenților thoronului la 0.2 Bq/m^3 .

Descendenții de viață scurtă ai radonului și thoronului sunt radionuclizi care se atașează la particulele de praf din atmosferă și pătrund în plămân, ducând la iradierea internă prin inhalare.

Valoarea medie a dozei în exterior, de 0.18 mSv este mai mare decât cea estimată de UNSCEAR pentru întreg Pământul (0.1 mSv). Omul modern își petrece cea mai mare parte a timpului în încăperi (între 60 și 80% din timp). Datorită prezenței în sol și în materialele de construcție a radionuclizilor din seriile naturale, radonul și thoronul dispersează prin podele și prin ziduri pătrunzând în interiorul încăperilor. Prin lipsa unei ventilări corespunzătoare aerul din încăperi are, de regulă, concentrații ale acestor radionuclizi mult mai mari decât cel din exterior. Concentrația medie a radonului, în interior, la noi în țară a fost apreciată la 45 Bq/m³. S-a estimat un EDE anual intern datorat acesteia de 1.02 mSv. Însumând iradierea internă datorată descendenților radonului și thoronului, în interiorul locuinței și în afara acesteia, rezultă un EDE total egal cu 1.2 mSv pe an. În mediul rural, valoarea estimată de RIR prin măsurări ale concentrațiilor descendenților este de 1.4 mSv pe an.

Radiațiile ionizante dăunătoare organismului uman sunt cele emise de particulele α și β sau radiațiile γ și x care determină mutații celulare ireversibile.

Pe baza cercetărilor efectuate până în prezent, OMS consideră că radonul și produsele sale reziduale constituie cei mai periculoși agenți ionizanți deoarece emit puternice radiații γ și mari cantități de particule α și β care ionizează până și minusculele pulberi în suspensie din atmosferă într-un timp foarte scurt, dat fiind faptul că perioada lor de înjumătățire este foarte mică. Concentrația radonului poate atinge valori foarte mari în minele de uraniu slab ventilate, unde, prin inhalarea sa, determină rapida descompunere a țesutului pulmonar de care ele aderă, favorizând dezvoltarea cancerului. De altfel, observațiile clinice efectuate în câteva unități miniere din SUA, Canada și Franța au demonstrat relația directă dintre ratele expunerii radioactive și incidența cancerului, dar au arătat că perioada latentă de dezvoltare a acestuia a fost mai lungă în cazul minerilor care au început să lucreze în acel mediu ionizat de la o vârstă mai tânără. În alte studii ulterioare, s-a arătat chiar că riscul expunerii radioactive la compoziții ale radonului este liniar în cazul dozelor mici, dar poate crește în progresie geometrică dacă muncitorii expuși sunt fumători deoarece tutunul țigărilor pe care aceștia le consumă conține între 0,1 și 1,0 pC de Po²¹⁰ care este un produs de dezintegrare al Rn²²² și care, prin particulele α pe care le emite, atacă țesutul pleural, inițiind formațiuni tumorale care se vor dezvolta areal pe măsura expunerii propriu-zise; astfel încât se consideră că tutunul este inițiatorul, iar radonul, promotorul cancerului pulmonar.

De altfel, cancerul pulmonar se poate dezvolta și ca efect secundar al terapiei cu raze X utilizată pentru tratarea cancerului mamar: în acest caz, indicându-se o rată de creștere de trei ori a riscului expunerii radioactive.

1.2.12.2. Pesticidele

Sunt substanțe responsabile de numeroase și grave dezechilibre ecologice. Sunt substanțe care prin compoziție, doză sau condițiile în care sunt administrate sunt capabile să distrugă dăunătorii culturilor, insectele, ierburile, rozătoarele, ciupercile, sporii. În cea mai mare parte sunt compuși organici de sinteză. Insecticidele sunt substanțe toxice care distrug insectele dăunătoare din culturi. Din punct de vedere chimic sunt compuși organoclorurați, esteri fosforici și carbamați. Dintre acestea fac parte:

- *insecticidele organoclorurate*, dintre care cele mai utilizate sunt:

- diclor-difenil-triclor-etan (D.D.T., Neocod, Detox) – este o substanță foarte toxică, de aceea nu se folosește ca atare ci diluată cu talc sau dizolvată în diverși solvenți sub formă de aerosoli. Este o otrăvă liposolubilă care acționează asupra sistemului nervos, producând paralizia și moartea. Doza toxică pentru om variază între 250-50 mg/kg corp, iar limita de toleranță a toxicului pe alimente este de 7 ppm.

- hexaclorciclohexanul (H.C.H., Gamexan, 666, Lindatox, Hexacloran etc.) – este o substanță toxică, fără miros supărător. Acționează prin contact și ingestie, fiind foarte activ asupra sistemului nervos cu efect de paralizie și moarte. Doza letală pentru om este de 200 mg/kg corp, iar limita admisă pe alimente este 2,5 ppm.

- aldrina (1,2,4,10,10-hexacloro, 1,4,4a,5,8a-hexahidro, 1,4,5,8-diendometilen-naftalen) – are miros plăcut de pin și este un toxic al sistemului nervos.

- *insecticide organofosforice* - derivați organici ai acidului tiofosforic. Acești compuși sunt asemănători gazelor de luptă obținute, de altfel, în laboratoarele de cercetări pentru armele chimice. Sunt compuși cu o anumită selectivitate în toxicitatea lor asupra insectelor, spre deosebire de compușii organoclorurați al căror spectru de acțiune este mult mai vast.

- *metilparationul* (dimetil paranitrofenil tiofosfatul). Este un toxic puternic, are miros de usturoi, doza letală fiind de 15 mg/kg corp. Acțiunea lui toxică specifică se explică prin transformarea chimică ce o suferă în unele organisme vii. Astfel, metilparationul are fie o transpoziție tion-tiolică, în urma căreia se obține tiol-paraoxon, fie o oxidare când se

transformă în paraoxon. Ambele substanțe rezultate produc letalitate, fiind mai toxice decât parationul însuși.

- *carbamații* sunt esteri ai acidului N-metilcarbamic. Reprezintă la ora actuală principala categorie de insecticide utilizate în lume, fiind deosebit de eficiente și specifice.

1.2.12.3. *Erbicidele*

Sunt utilizate pe scară largă, fiind concepute de toxicologi să distrugă vegetația, care împiedică dezvoltarea culturilor utile. Sunt biodegradabile și au o toxicitate extrem de mică pentru om. În acest scop, sunt sintetizați compuși din clasele: acizilor fenoxiacetici, triazinelor, piridinelor clorurate, iar cel mai utilizat erbicid cunoscut în prezent este pichloramul.

1.2.12.4. *Fungicidele*

Sunt substanțe organice sau anorganice care au proprietatea de a distruge sporii și a împiedica dezvoltarea ciupercilor de pe semințe și culturi.

Din această categorie fac parte compuși organomercurici, cum ar fi metoxietilmercurul, acetat de fenilmercur.

1.2.12.5. *Raticidele*

Sunt substanțe utilizate pentru distrugerea rozătoarelor. Dintre acestea fac parte: trioxidul de arsen, carbonatul și clorura de bariu, fosfura de zinc care sunt de natură anorganică. Alte raticide cum sunt dicumarina și warfarina nu sunt toxice față de om dar au o toxicitate foarte mare pentru rozătoare. Doza letală pentru om este de 4 g/kg corp.

Dispersia pesticidelor se face în funcție de tipul de agroecosistem. S-a demonstrat că 50% din cantitate, în momentul aplicării, chiar și în cazul celor puțin volatile trec direct în atmosferă. Această cantitate este antrenată de vânt (neatingând culturile) și se va depune pe alte soluri, uneori în locuri îndepărtate de zonele tratate (4000 km).

1.2.12.6. *Detergenții*

Substanța de bază a detergenților este de natură tensioactivă (anionică, cationică sau neionică), la care se adaugă și substanțe aditive (parfumuri, agenți de albire, enzime) a căror toxicitate nu este neglijabilă pentru viețuitoarele acvatice. Cei mai utilizați sunt detergenții anionici fiind mai puțin toxici. Aceștia sunt compuși de tipul alchil benzen

sulfonaților: tetrapropilen, benzen, sulfonat de sodiu (T.B.S.), nebiodegradabili și alchilsulfonat liniar (L.A.S.), biodegradabil 99%.

Detergenții neionici (monolauratul de polietilenglicol) sunt în medie de 2 ori mai toxici decât cei anionici. Cei cationici (clorura de benzilmetildietanolamoniu) sunt cei mai toxici dintre detergenți.

1.2.12.7. Microorganismele

Atmosfera, deși nu dispune de o microfloră proprie are permanent microorganisme reprezentate de virusuri, bacterii, fungii etc. Acestea joacă un rol important în procesele biologice (fermentații, biodegradarea unor substanțe), fiind în majoritatea cazurilor factori alergogeni.

Microorganismele nu se găsesc în aer sub formă de corpi microbieni izolați, acestea fiind înglobate sau aderente la particulele de praf, fum sau vapori de apă, existând în aer sub trei forme: picături de secreție, nucleii de picături și praf bacterian. Picăturile de secreție se produc prin tuse, strănut, vorbire fiind proiectate până la o distanță maximă de 5 m, fiind de origine nazală, bucofaringiană sau bronșică. Au dimensiuni foarte mari și se sedimentează rapid. Nucleul de picături rezultă odată cu picăturile de secreție, având însă dimensiuni mai mici și o stabilitate mai mare în aer. Praful bacterian este constituit din particulele de praf la care aderă microorganismele. Prin uscare se transformă în pulberi. În general în aerul atmosferic, persistența germenilor este limitată datorită absenței substratului nutritiv, a deshidratării lor sub acțiunea căldurii, a razelor ultraviolete și a denaturării unor sisteme enzimatice care intervin în procesul respirator. Cunoașterea acestor detalii este importantă în activitatea de profilaxie în scopul prevenirii și combaterii bolilor ce se transmit prin nucleii de picături și praf bacterian.

1.3. Acțiunea poluării aerului asupra sănătății populației

Poluarea atmosferei se definește ca: prezența în atmosferă a unor substanțe care în funcție de natură, concentrație și timp de acțiune afectează sănătatea, generează disconfort și/sau alterează mediul. Din definiție reiese că se au în vedere atât unii dintre constituenții normali ai aerului care pot fi considerați poluanți în cazul în care se găsesc în alte concentrații decât cele normale, cât și alte substanțe în afara constituenților normali ai aerului.

Acțiunea factorilor de mediu asupra organismului uman și sănătății populației poate îmbrăca mai multe forme. Astfel niveluri foarte ridicate sau de mare intensitate dau naștere la acțiune acută sau imediată în care reacțiile organismului apar rapid.

Cel mai frecvent acțiunea factorilor de mediu se desfășoară la

niveluri de intensitate redusă, ceea ce determină o acțiune cronică sau de lungă durată, ce necesită perioade lungi de timp pentru a produce în starea de sănătate modificări decelabile și uneori poate scăpa și vigilenței cadrelor sanitare.

În fine, acțiunea factorilor de mediu poate să se exercite nu asupra populației expuse, ci asupra descendenților acesteia determinând fie mutații ereditare transmisibile, fie malformații congenitale.

În cursul unui act respirator, omul în repaus trece prin plămâni o cantitate de 500 cm^3 de aer, volum care crește mult în cazul efectuării unui efort fizic, fiind direct proporțional cu acest efort. În 24 ore, în medie, omul respiră circa $15\text{--}25\text{ m}^3$ de aer. Luând comparativ cu consumul de alimente și apă, în timp de 24 ore, omul inhalează în medie 15 kg de aer în timp ce consumul de apă nu depășește de obicei 2,5 kg, iar cel de alimente 1,5 kg. Rezultă din aceste date importanța pentru sănătate a compoziției aerului atmosferic, la care se adaugă și faptul că bariera pulmonară reține numai în mică măsură substanțele pătrunse până la nivelul alveolei, odată cu aerul inspirat.

Din punct de vedere al igienei, aerul influențează sănătatea atât prin compoziția sa chimică, cât și prin proprietățile sale fizice (temperatură, umiditate, curent de aer, radiații, presiune).

În ceea ce privește compoziția chimică distingem influența exercitată asupra sănătății de variații în concentrația componentilor normali, cât și acțiunea pe care o exercită prezența în aer a unor compuși străini.

Efectele directe sunt reprezentate de modificările care apar în starea de sănătate a populației ca urmare a expunerii la agenți poluanți. Aceste modificări se pot traduce în ordinea gravității prin: creșterea mortalității, creșterea morbidității, apariția unor simptome sau modificării fiziopatologice, apariția unor modificări fiziologice directe și/sau încărcarea organismului cu agentul sau agenții poluanți.

Efectele de lungă durată sunt caracterizate prin apariția unor fenomene patologice în urma expunerii prelungite la poluanții atmosferici. Aceste efecte pot fi rezultatul acumulării poluanților în organism, în situația poluanților cumulativi (Pb, F etc.), până când încărcarea atinge pragul toxic. De asemenea modificările patologice pot fi determinate de impactul repetat al agentului nociv asupra anumitor organe sau sisteme. Efectele de lungă durată apar după intervale lungi de timp de expunere care pot fi de ani sau chiar de zeci de ani. Manifestările patologice pot îmbrăca aspecte specifice poluanților (intoxicații cronice, fenomene alergice, efecte carcinogene, mutagene și teratogene sau pot fi caracterizate prin apariția unor îmbolnăviri cu etiologie multiplă, în care poluanții să reprezinte unul

dintre agenții etiologici determinanți sau agravanți (boli respiratorii acute și cronice, anemii etc.).

Dintre principalii poluanți atmosferici cu efecte negative asupra sănătății omului enumerăm:

Poluanții iritanți realizează efecte iritative asupra mucoasei oculare și îndeosebi asupra aparatului respirator. În această grupă intră pulberile netoxice, precum și o sumă de gaze și vapori ca bioxidul de sulf, bioxidul de azot, ozonul și substanțele oxidante, clorul, amoniacul etc. Poluarea iritantă constituie cea mai răspândită dintre tipurile de poluare, rezultând în primul rând din procesele de ardere a combustibilului, dar și din celelalte surse de poluări.

Poluanții fibrozanți produc modificări fibroase la nivelul aparatului respirator.

Printre cei mai răspândiți sunt bioxidul de siliciu, azbestul, și oxizii de fier, la care se adaugă compușii de cobalt, bariu etc. Sunt mult mai agresivi în mediul industrial unde determină îmbolnăviri specifice care sunt excepționale în condiții de poluare a aerului. Totuși poluarea intensă cu pulberi poate duce la modificări fibroase pulmonare.

Poluanții toxici asfixianți sunt cei care împiedică asigurarea cu oxigen a țesuturilor organismului. Dintre poluanții atmosferici cu efect asfixiant cel mai important este oxidul de carbon, care formează cu hemoglobina un compus relativ stabil (carboxihemoglobina) și împiedică astfel oxigenarea sângelui și transportul de oxigen către țesuturi. În funcție de concentrația din aer și timpul de expunere se realizează o anumită proporție de carboxihemoglobină care depășește 60% din hemoglobina totală. Intoxicația acută este relativ rară, apărând practic numai în spații închise în prezența unor surse importante de CO (în încăperi în care sistemele de încălzit funcționează defectuos, garaje, pasajele subterane pentru autovehicule etc.).

Poluanții toxici sistemici de tipul metalelor grele își exercită acțiunea asupra diferitelor organe și sisteme ale organismului uman, efectul fiind specific substanței în cauză. Răspândirea lor în mediu este din ce în ce mai mare și foarte important este faptul că se cumulează în mediu și organismul uman cu posibilitatea de a produce în mod insidios alterări patologice grave.

Poluanții alergici din atmosferă sunt cunoscuți de multă vreme. Îndeosebi este cazul poluanților naturali (polen, fungi, insecte) precum și a prafului din casă, responsabili de un număr foarte mare de alergii respiratorii sau cutanate. Pe lângă acestea se adaugă poluanții proveniți din surse artificiale - în special industriale - care pot emite în atmosferă o sumă

de alergeni compleți sau incompleți. Pe primul loc din acest punct de vedere, se găsește industria chimică (industria maselor plastice, industria farmaceutică, fabricile de insecticide etc.). Sunt semnalate și situații ca apariția unor fenomene alergice în masă, ca cel de la New Orleans din 1958 în care alergenul a fost identificat în praful provenit de la deșeuri industriale depuse în halde.

Poluanți cancerigeni. Există foarte multe dificultăți în estimarea rolului poluanților atmosferici ca factori etiologici ai cancerului. Totuși creșterea frecvenței cancerului îndeosebi în mediul urban, a impus luarea în considerare și a poluanților atmosferici ca agenți cauzali posibili, cu atât mai mult cu cât în zonele poluate au fost identificate în aer substanțe cert carcinogene. Putem clasifica substanțele carcinogene prezente în aer în substanțe organice și substanțe anorganice. Acestea prezintă un mecanism de acțiune insuficient descifrat. Există însă suficiente elemente de certitudine pentru unii dintre ei pentru a-i considera substanțe cu pericol mare pentru sănătate, substanțe fără prag (care în orice cantitate sunt pericol cancerigen). În cazul poluării aerului, aparatul respirator este primul (dar nu singurul) care este afectat.

Factorii de mediu intervin atât ca agenți etiologici, cât și ca factori determinanți sau favorizanți ai apariției puseurilor evolutive.

Dintre poluanții organici cancerigeni din aer, cei mai răspândiți sunt hidrocarburile policiclice aromatice ca benzopiren, benzotracen, benzo fluoranten etc. Cei mai răspândit este benzoopirenul, provenind din procese de combustie atât fixe cât și mobile. Acesta ia naștere în timpul arderii, se volatilizează la temperatura ridicată și condensează rapid pe elementele în suspensie. Substanța cancerigenă este cunoscută de multă vreme, iar prezența în aer indică un risc crescut de cancer pulmonar. Efecte cancerigene se atribuie și insecticidelor organoclorurate precum și unor monomeri folosiți la fabricarea maselor plastice.

Mai sunt incriminați ca agenți cancerigeni dibenzacridina, epoxizii, precum și nitrosaminele, în aer putând fi prezenți precursorii acestora (nitriții și aminele secundare).

Dintre poluanții cancerigeni anorganici menționăm azbestul, arsenul, cromul, cobaltul, beriliul, nichelul și seleniul. Mai frecvent întâlnită în mediul industrial, prezența lor în aer a fost semnalată și în zonele din apropierea industriilor.

Un aspect deosebit îl prezintă azbestul, mai periculos decât se presupunea cu câțiva ani în urmă și a cărui prezență a fost demonstrată atât în atmosfera urbană cât și în plămânii (corpi azbestizici pulmonari) unui procent apreciabil din populația urbană neexpusă profesional.

1.4. Legislație privind protecția aerului

Evoluția istorică a legislației a urmat progresele tehnico-științifice și sociale, începând cu măsurile empirice contra emanațiilor de fum, pulberi, gaze, vapori până la fundamentarea științifică a concentrațiilor maxime admisibile (CMA).

Preocuparea pentru protecția mediului și protecția muncii a necesitat de foarte mult timp introducerea unor măsuri de ordin legislativ, începând cu anul 1972, când a fost dat Ordinul 710 de către Ministerul Sănătății și Ministerul Muncii, care conține CMA-urile pentru 35 de poluanți. S-au adus apoi îmbunătățiri și completări. Din anul 1973, a funcționat Legea nr. 9 a Protecției mediului, lege care nu a ținut însă seama de nivelul tehnologic al țării ceea ce a făcut imposibilă respectarea ei. Aceasta a fost completată ulterior cu Legea apelor din 1974 și cu Ordinul 247 privind Contaminarea radioactivă. După proiectul de lege privind protecția mediului din februarie 1991, a fost elaborată Legea protecției mediului 137/1995, ce ține seama de principiile, convențiile și acordurile internaționale adoptate de organisme de specialitate ale O.N.U. și C.C.E., precum și de legislația națională dintr-o serie de state ca: Elveția, Suedia, Rusia, Anglia, Germania, Spania, S.U.A.

Această lege conține reglementări privind evaluarea poluării mediului pentru diferiți factori de mediu, prin proceduri și norme tehnice, în vederea identificării prejudiciilor aduse mediului, în scopul stabilirii responsabilităților, pentru remedierea acestora fiind definiți unii termeni utili printre care:

- impact de mediu – modificarea negativă considerabilă a caracteristicilor fizice, chimice și structurale ale elementelor și factorilor de mediu naturali; diminuarea diversității biologice; modificarea negativă considerabilă a productivității ecosistemelor naturale și antropizate; deteriorarea echilibrului ecologic, reducerea considerabilă a calității vieții sau deteriorarea structurilor antropizate, cauzată în principal, de poluarea apelor, a aerului și a solului, supraexploatarea resurselor naturale; gestionarea, folosirea sau planificarea teritorială necorespunzătoare; un astfel de impact poate fi identificat în prezent sau poate avea o probabilitate de manifestare în viitor, considerată inacceptabilă de către autoritățile competente,

- evaluarea riscului – analiza probabilității și gravității principalelor componente ale unui impact asupra mediului,

- prag de alertă – concentrațiile de poluanți în aer, apă, sol sau în emisii/evacuări, care au rolul de a avertiza autoritățile competente asupra

unui impact potențial asupra mediului și care determină declanșarea unei monitorizări suplimentare și/sau reducerea concentrațiilor de poluanți din emisii/evacuări,

- prag de intervenție – concentrațiile de poluanți în aer, apă, sol sau în emisii/evacuări, la care autoritățile competente vor dispune executarea studiilor de evaluare a impactului și reducerea concentrațiilor de poluanți în emisii/evacuări.

- autoritate competentă - autoritate de mediu, de ape, de sănătate sau altă autoritate împuternicită potrivit competențelor legale să execute controlul reglementărilor în vigoare privind protecția aerului, apelor, solului și ecosistemelor acvatice sau terestre.

Dispozițiile la pragurile de alertă – sunt următoarele:

- avertizează autoritățile competente asupra existenței, într-o anumită situație, a unei surse potențiale în aer, apă sau sol,

- autoritățile competente dispun de o monitorizare suplimentară, asigurată de titularii activităților potențial responsabile de poluare, fie prin sisteme proprii, fie prin sisteme specializate,

- autoritățile competente vor urmări introducerea unor măsuri de reducere a concentrațiilor de poluanți din emisii/evacuări.

Dispozițiile la pragurile de intervenție, pentru autoritățile competente, sunt:

- apreciază oportunitatea și solicită, dacă este necesară executarea studiilor de evaluare a riscului,

- investighează consecințele poluării asupra mediului,

- impun reducerea poluării, astfel încât concentrațiile de poluanți în emisii/evacuări să scadă la valorile prevăzute de reglementările în vigoare.

Poluanții fizici

Radiațiile ionizante

Este recomandată populației doza limită, nesemnificativă genetic, de 5 razi/30 de ani (166 mrazi/an), considerându-se că majoritatea oamenilor au copii înainte de această vârstă.

Radiațiile ultraviolete

Măsurile de protecție contra efectelor radiațiilor U.V. implică, mai întâi, adaptarea unei discipline în viața personală evitând, de exemplu, expunerile exagerate la Soare.

Normele limită de expunere profesională la radiațiile U.V., recomandate la American Conference of Governmental Industrial

Hygienists (A.C.G.I.H.), cuprind valori diferite conform lungimii de undă și duratei de expunere (tabelul 1.9).

Tabelul 1.9

Limitele propuse pentru expunerea profesională la radiații U.V., 8 ore/zi

λ (μm)	0.20	0.21	0.22	0.23	0.254	0.27	0.29	0.30	0.31	0.32
E mJ/cm^2	100	40	25	16	6	3	4.7	10	200	1000

Micro-undele

Pentru lucrătorii expuși continuu, limitele, stabilite de diferite țări, sunt cuprinse între 0,01 și 10 mW/cm^2 , în timp ce pentru populație între 0,001 și 10 mW/cm^2 .

Ultrasunetele

Valorile limită ale nivelului intensității de presiune acustică (L) la care lucrătorii pot fi expuși zilnic, fără să sufere efecte nocive, recomandate de A.C.G.I.H., sunt date în tabelul 1.10.

Cum domeniul de concentrații al poluanților este foarte diferit pentru mediul înconjurător și mediul de muncă, rezultă că și aparatura de determinare este adecvată domeniului.

Tabelul 1.10

Limitele admisibile de expunere la ultrasunete

Frecvența (KHz)	10	12.5	16	20	25	31.5	40	50
Nivelul L (dB)	80	80	80	105	110	115	115	115

O primă etapă, în perfecționarea legislației de protecție a atmosferei, a fost stabilirea unor limite de concentrații pentru substanțele nocive, ce se elimină în atmosferă, pe diferite ramuri de întreprinderi (surse). Metoda limitării emisiei s-a dovedit foarte eficace, deoarece pe măsura progresului tehnic, normele de emisie sunt micșorate, iar întreprinderile obligate să adopte perfecționările tehnice sau de epurare.

Astfel, în Germania, Asociația Inginerilor Germani a stabilit limitele de emisii pentru peste 40 de tipuri de secții industriale, de exemplu:

- oxizii de azot, evacuați în uzinele de acid azotic, exprimați în NO , nu trebuie să depășească în gazele finale nediluate 4 g/Nm^3 , pentru instalațiile la presiune atmosferică și 3 g/Nm^3 , pentru instalațiile cu suprapresiune,

- clorul, din gazele de evacuare ale fabricilor de electroliză a NaCl, cu catod de mercur, nu trebuie să depășească 1 V.p.m. (3 mg/Nm^3),

- plumbul să nu depășească următoarele valori – la cuptoarele cu cuvă $0,4 \text{ g/Nm}^3$, la rafinare $0,2 \text{ g/Nm}^3$, la furnale cu resorbție $0,4 \text{ g/Nm}^3$, la furnale cu stative $0,2 \text{ g/Nm}^3$,

- SO_2 evacuat pe coșurile înalte să nu depășească 100 kg/h - la coșurile de 75 m și 1000 kg/h - la cele de 90 m .

Statul California a stabilit standarde de emisie pentru gazele de eșapament, exprimate în proporții volumice, la $1,5\% \text{ CO}$ și $27,5 \text{ V.p.m. HC}$ (exprimate în hexan).

Cantitatea de particule solide evacuate pe coș, în marea majoritate a țărilor este normată la $150 - 200 \text{ mg/Nm}^3$.

În unele țări legislația prevede limite la conținutul de impurități din combustibil (cenușă, materii volatile, sulf).

O altă serie de reglementări se stabilesc prin măsuri administrative, adecvate condițiilor locale, ce acționează prin regulamente și legi ca, de exemplu, limitarea producerii și introducerii în comerț a instalațiilor de ardere. În S.U.A., Anglia, producătorii au obligativitatea de a avea autorizație sanitară.

Limitele de concentrații se pot norma și prin convenții între state (convenția între S.U.A. și Canada, în urma unor litigii de graniță). Astfel, se interzice emisia de SO_2 într-o cantitate capabilă să provoace într-un punct stabilit, de pe teritoriul celeilalte țări, o concentrație ce depășește $0,78 \text{ mg/m}^3/\text{h}$ în anotimpul de creștere a plantelor și de $1,3 \text{ mg/m}^3/\text{h}$ în celelalte anotimpuri.

Zonele de protecție sanitară se fixează la distanțe variabile de surse ($50 - 1000 \text{ m}$), cu posibilitatea de a se mări când condițiile topografice sunt defavorabile autopurificării. Cea mai mare zonă de protecție sanitară este stabilită pentru reactoarele și centralele nucleare, turnătoriile de metale neferoase (în special de Pb) și fabricile de ciment.

Riscul de îmbolnăvire al oamenilor este interpretat diferit în alte țări. Astfel, nivelurile nocive sunt apreciate fie prin ușoare modificări fiziologice, fie prin manifestarea unei boli. De aceea nivelurile nocive sunt de trei grade crescânde: nefavorabil (adverse), serios sau grav (serious) și de alertă sau pericol (emergency).

După posibilitățile materiale, nivelul tehnologic și exigențele fiecărei țări, nivelurile de concentrații maxime admisibile sunt diferite.

Astfel, în statul California nivelurile sunt fixate după efectele nocive ce duc la îmbolnăvire, de aceea, ele sunt impuse, prin lege și riguros respectate.

Din contră, în alte țări, CMA.-urile sunt stabilite pe nivelurile nefavorabile, ce au la bază criterii fiziologice, urmărindu-se evitarea oricărei tulburări sau reacții inadecvate a funcțiilor organismului, în aceste țări se consideră că omului, ca specie biologică, trebuie să i se asigure condițiile de mediu cele mai bune pentru desfășurarea, în condiții normale, a proceselor sale vitale. Modificarea funcțiilor organismului scade capacitatea de muncă, favorizează oboseala, împiedică refacerea organismului, scade capacitatea organismului la infecții, întârzie reacțiile de apărare.

Din păcate, aceste niveluri, extrem de severe, nu pot fi respectate, mai ales pentru stadiul tehnologic al acestor țări. În majoritatea statelor industriale nivelurile s-au reactualizat treptat, în conformitate cu progresul tehnic, aceasta necesitând cheltuieli suplimentare, dar care uneori pot fi recuperate odată cu bunurile materiale și cu ridicarea nivelului de sănătate al oamenilor.

Norme ar trebui să se refere la toate substanțele poluante și la toate duratele de acțiune – de la câteva minute la mai mulți ani. Realizarea unui astfel de deziderat se va efectua cu timpul, pentru că acțiunea nocivă este dependentă și de complexitatea realității (matricea) în care se manifestă:

- sensibilitatea variază de la un individ la altul, iar a omului diferă de cea a animalelor,
- acțiunea mai multor substanțe deodată sau succesiv,
- influența factorilor de mediu în atenuarea sau agravarea efectelor.

Poluanții chimici

Actualmente sunt stocate date asupra a 100 000 de poluanți chimici iar igiena muncii are standardizate 600 substanțe, ce au CMA-urile cuprinse între 1 și 10000 mg/m³.

CMA-urile sunt diferite pentru mediul înconjurător și pentru mediul de muncă, avându-se în vedere că:

- în mediul înconjurător trăiesc și copii, bătrâni, timp de 24 ore din 24, de aceea CMA-urile sunt mai mici;
- în mediul de muncă își desfășoară activitatea numai oameni apti de muncă, timp de 8 ore iar restul de 16 ore din 24 își refac organismul, de aceea CMA-urile sunt mai mari, comparativ cu primele (Tabelul 1.11).

Tabelul 1.11

Comparație între protecția mediului și protecția muncii

	Protecția mediului	Protecția muncii
Obiectul	Poluarea mediului Coroziunea metalelor	Îmbolnăviri și accidente profesionale
Legislația	Legea protecției mediului	Legea muncii
Reglementări operative	Standarde	Norme de protecția muncii
Coordonare organizatorică	Ministerul apelor, pădurilor și protecției mediului	Ministerul muncii și protecției sociale
Control	Centrele de medicină preventivă ale Ministerului Sănătății	

Pentru primele este făcută o diferență între CMA-urile pentru termen scurt (30 minute) și termen lung (24h, lună, an), iar pentru mediul de muncă în CMA-uri de medie și de vârf. O comparație între obiectul și reglementările protecției mediului și protecției muncii este dată în tabelul 1.10. Supravegherea calității aerului și a efectelor sale, asupra sănătății și asupra mediului, face obiectul, de exemplu, în Franța, decretului Nr. 98-360 din 6 mai 1998; indicii lui cantitativi de calitate sunt dați în tabelul 1.16. Valorile din tabelul 1.16 au fost selecționate din Normele Uniunii Europene, Recomandările O.M.S. și ale Consiliului superior de igienă publică din Franța. În tabelele 1.12-1.17 sunt redați indicatorii de calitate ai aerului.

Tabel 1.12

Indici de calitate ai aerului

Poluantul	Criteriul	Valoarea $\mu\text{g}/\text{m}^3$ aer	Modul de calcul
NO_2	Valoare ghid	50	i_{50}
		135	i_{98}
	Valoare limită	200	i_{98}
	Prag de alertă	400	Media orară
SO_2	Valoare limită	80	i_{50} pentru un i_{50} al particulelor în suspensie >40
		120	i_{50} pentru un i_{50} al particulelor în suspensie <40
		130,	i_{50} pentru un i_{50} al particulelor în

		iarna	suspensie >60
		180, iarna	i ₅₀ pentru un i ₅₀ al particulelor în suspensie <60
		250	i ₉₈ pentru un i ₉₈ al particulelor în suspensie >150
		350	i ₉₈ pentru un i ₉₈ al particulelor în suspensie <150
	Valoare ghid	40-60	Media anuală a valorilor zilnice
		100-150	Media zilnică a valorilor orare
Partic. în suspensie Partic. fine	Prag de alertă	600	Media orară
	Valoare ghid	40-60	Media anuală a valorilor zilnice
		100-150	Media zilnică a valorilor orare
		30	Media anuală, particule fine, $\Phi \leq 10 \mu\text{m}$
	Valoare limită	80	i ₅₀
		130, iarna	i ₅₀
		250	i ₉₈
Pb	Valoare ghid	0,5	Media anuală a valorilor zilnice
	Valoare limită	2,0	Media anuală a valorilor zilnice
CO	Valoare limită	10 mg/m ³	Media pe 8 ore
Benzen	Valoare limită	2	Media anuală a valorilor zilnice
O ₃	Prag vegetație	65	Media zilnică a valorilor orare
	Prag sănătate	110	Media pe 8 ore
	Prag vegetație	200	Media orară
	Prag alertă	360	Media pe oră

Tabel 1.13

Concentrațiile maxime admisibile ale câtorva poluanți atmosferici, din zonele protejate, stabilite de unele țări

Nr.	Poluantul	Exprimat în	Concentrația maximă admisibilă				Țara
			Scurtă durată (zilnică)		Lungă durată (zilnică)		
			mg/m ³	ppm	mg/m ³	ppm	
1.	Acetat de amil		90	1,5	30	5	Germania
			0,1	0,019			Rusia
2	Acetat de butil		75	25	25	5	Germania

			0,1	0,021	0,1	0,021	Rusia
3.	Acetat de etil		225	60	75	20	Germania
			0,1	0,029	0,1	0,029	Rusia
4.	Acetat de metil		45	15	15	5	Germania
			0,07	0,023	0,07	0,023	Rusia
5.	Acetat de vinil		60	15	20	5	Germania
			0,2	0,06	0,2	0,06	Rusia
6.	Acetofenonă		0,003	0,0006	0,003	0,0006	Rusia
7.	Acetonă		0,35	0,15	0,35	0,15	Rusia
8.	Acid acetic		0,2		0,08		Rusia
9.	Acid azotic		2,6	1,0	1,3	0,5	Germania
		HNO ³	0,4	0,15			Rusia
		H ⁺	0,01				Cehia
		H ⁺	0,006		0,006		Rusia
			0,4		0,4		România
10.	Acid butiric		0,015	0,004	0,1	0,003	Rusia
11.	Acid clorhidric	H ⁺				0,01	Cehia
		HCl	0,2	0,15		0,006	Rusia
		HCl	1,4	1,0	0,7	0,5	Germania
			0,3		0,1		România, SR 10943-89
12.	Acid sulfuric	H ₂ SO ₄	0,3		0,1		Rusia
			0,03		0,004	-1 an	Missouri
			0,012		0,004		Montana
					0,1		New York
			0,15		0,05		Polonia
		H ⁺	0,1				Cehia
			0,03		0,012		România SR 11194-79
13.	Acroleină		0,3	0,12	0,1	0,04	Rusia
			0,03		0,01		România SR 11331-79
14.	Aldehyde	Acetică	0,01	0,005			Rusia
		HCHO	0,035		0,012		România SR
15.	Amoniac		0,3	0,42	0,1	0,14	Cehia
			3,5	5,0			Ontario
			0,2	0,28	0,2	0,28	Rusia
			0,3		0,1		România SR
16.	Anhidridă acetică		0,1	0,02			Rusia
17.	Anhidridă fosforică		0,15	0,026	0,05		Rusia
			0,30		0,1	0,0085	România
18.	Anilină		0,05	0,013	0,03	0,008	Rusia
			2,4	0,6	0,8	0,2	Germania
19.	Arsen și compușii lui				0,003		Cehia
		As			0,003		Rusia
					0,003		România

							SR 10931-77
20.	Benzen		2,4	0,75	0,8	0,25	Cehia
			1,5	0,5	0,8	0,25	Rusia
			10	3,0	3,0	1,0	Germania
			1,5		0,8		România
21.	Benzină		2,5	0,6	0,75	0,2	Polonia
			240	60	80	20	Germania
	C		5,0	1,25	1,5	0,38	Rusia
	petrol de bitum		0,05	0,01	0,05	0,01	Rusia
22.	Bioxid de sulf SO ₂		1,3	0,5	0,26	0,1	Colorado
			2,6	1,0	0,26	0,1	Florida
			0,5	0,19	0,15	0,06	Cehia
			0,78	0,3-8h	0,52	0,2-3h	Japonia
			2,6	1,0	0,78	0,3-8h	Manitoba
			0,26	0,1	0,052	0,02-an	Missouri
			0,65	0,25	0,13	0,05-30 zile	Pensilvania
			0,65	0,25	0,13	0,05	Suedia
	1.03-31.10		0,75	0,3	0,5	0,2	Elveția
			1,3	0,5	0,75	0,3	Elveția
			0,5	0,19	0,15	0,058	Rusia
			0,75		0,25; 0,06-an		România SR 10194-75
23.	Oxizi de azot (NO _x)	NO ₂	0,45	0,25			California
			0,3	0,16	0,1	0,06	Cehia
			0,18	0,1			Colorado
			0,15	0,08	0,05	0,03	Polonia
			2,0	1,0	1,0	0,5	Germania
			0,085	0,045	0,085	0,045	Rusia
			0,3		0,1; 0,05-1 an		România SR 10329-75
24.	Beriliu		0,00001		0,00001		New York
					0,00001	24 h	Ontario, Texas
					0,0001	~ 30 zile	Montana
25.	Butan		200	85			Rusia
26.	Cadmium				0,00002		România
27.	Clor (Cl ₂)		0,1	0,033	0,03	0,01	Cehia
			0,3	0,1			Ontario
			0,1	0,033	0,03	0,01	Rusia
			0,6	0,2	0,3	0,1	Germania
			0,1		0,03		România SR 10946-77
28.	Crom (VI)	CrO ₃	0,0015		0,0015		Rusia
		CrO ₃			0,0015		RomâniaSR

							11103-78
29.	Etanol		5,0	2,5	5,0	2,5	Rusia
			300	150	100	50	Germania
30.	Fenol		0,3	0,075	0,1	0,02	Cehia
			0,6	0,15	0,2	0,05	Germania
			0,01	0,0026	0,01	0,0026	Rusia
			0,1		0,03		România SR 11027-77
31.	Fluoruri		0,03		0,01		Cehia
		HF			0,007	0,001	Montana
		HF			0,007	0,001	New York rural
		HF			0,0013	0,002	New York urban
					0,0026	0,004	New York industrial
		HF			0,005	0,0007	Pensilvania
		F	0,03		0,01		Rusia
32.	Comp. anorg. cu F, ușor solubil	F	0,015		0,005 (0,0012 - 1 lună)		România SR 10330-75
33.	Comp. anorg. cu F, greu solubil	F			0,03		România SR 10330-75
34.	Funingine		0,15		0,05		România
35.	Furfural		0,25	0,06	0,08	0,02	Germania
			0,05	0,013	0,05	0,013	Rusia
			0,15		0,05		România
			0,15	0,1-1h			California
36.	Hidrogen		0,008	0,005	0,008	0,005	Cehia
			0,0075	0,05	0,045	0,03	Missouri
			0,15	0,1-1h	0,0075	0,005-24h	Pensilvania
			0,06	0,04	0,02	0,0013	Polonia
			0,3	0,2	0,15	0,1	Germania
			0,0081	0,005	0,008	0,005	Rusia
			0,015		0,008		România SR 10814-76
37.	Mangan (compuși)	Mn	0,03		0,01		Rusia
		MnO ₂			0,01		Cehia
		Mn			0,01		România SR 10815-85
38.	Mercur	Hg			0,0003		Rusia
39.	Metanol		40	30	15	10	Germania
			1,0	0,75	0,5	0,38	Rusia
			1,0		0,5		România SR 11105-78
40.	Metilmercaptan		9·10 ⁶				Rusia
					1·10 ⁵		România

41.	Nitrobenzen		0,85	0,15	0,3	0,05	Germania
			0,008	0,001	0,008	0,001	Rusia
42.	Oxid de carbon		132	120-1h	33	30-8h	California
			6,0	5,4	1,0	0,9	Cehia
					16,5	15	New York
			5,5	5,0			Ontario
			3,0	2,7	0,5	0,45	Polonia
			3,0	2,7	1,0	0,9	Rusia
			6,0		2,0		România
43.	Oxidanti	Cu KI	0,1-0,15		0,005-0,1		New York
		O ₃	0,1		0,03		România SR 11010-78
44	Particule în suspensie		0,1-2,0 (1h-10 min)		0,025-0,06 (1 an)		Colorado New York
			0,5		0,15		Cehia
			0,2		0,075		Polonia
		g/m ³	0,5		0,15	0,75-an	România SR 10813-76
45	Particule sedimentabile	g/m ²	15*** (17-lună)		12*** (20-an)		România SR 10195-75
46	Plumb				0,0007		România SR 10810-76
47.	Sulfati	H ₂ SO ₄	0,03		0,01	lună	Pensilvania
48.	Sulfati în susp. și aerosoli de H ₂ SO ₄		0,012		0,004	an	Missouri
			0,03		0,012		România SR 11194-79
49.	Sulfura de carbon		0,03	0,01	0,01	0,0033	Cehia
			0,45	0,15			Ontario
			0,045	0,015	0,015	0,005	Polonia
			0,03	0,01	0,01	0,0033	Rusia
			0,03		0,005		România SR 11104-78
50.	Tricloretilenă		90	15	30	5	Germania
			4,0	0,67	1	0,17	Rusia
			4,0		1,0		România

Tabel 1.14

**Limitele de emisie pentru pulberi, gaze și vapori sub formă de substanțe
anorganice (Ordinul 462/1993)
Pulberi**

Poluantul		Debitul masic g/h	Concentrația mg/m ³
Denumire	Simbol		
Clasa 1		≥1	0,2
Cadmiu și compușii săi	Cd		
Mercur și compușii săi	Hg		
Taliu și compușii săi	Tl		
Clasa 2		≥5	1,0
Arsen și compușii săi, cu excepția H ₃ As*	As		
Cobalt și compușii săi	Co		
Nichel și compușii săi	Ni		
Seleniu și compușii săi	Se		
Telur și compușii săi	Te		
Clasa 3		≥ 25	5
Antimoniu și compușii săi*	Sb		
Crom și compușii săi**			
Cianură	CN ⁻		
Cupru și compușii săi	Cu		
Staniu și compușii săi**	Sn		
Fluoruri sub formă de pulberi	F		
Mangan și compușii săi	Mn		
Paladiu și compușii săi	Pd		
Platină și compușii săi	Pt		
Plumb și compușii săi	Pb		
Particule de cuarț (particule cristaline fine)	SiO ₂		
Rhodium și compușii săi	Rh		
Vanadiu și compușii săi	V		

* - când nu este considerat ca un compus cancerigen;

** - când nu este ușor solubil.

Pentru pulberile totale dacă debitul masic este ≥0,5 kg/h, emisiile de pulberi de toate categoriile nu trebuie să depășească 50 mg/m³, la o dimensiune a particulelor de Ø ≥ 5 nm.

Cantitatea maximă admisibilă de pulberi sedimentabile Ø > 1000 nm este de 17 g/m² · lună (SR 10195-75).

Gaze sau vapori

Poluantul	Debitul masic g/h	Concentrația mg/m ³
Clasa 1	≥10	1,0
Clorură de cianogen		
Fosfogen		
Hidrogen arseniat		
Hidrogen fosforat		
Clasa 2	≥ 50	5,0
Acid cianhidric		
Brom, exprimat în HBr		
Clor		
Fluor și compușii săi, exprimat în HF		
Hidrogen sulfurat		
Clasa 3	≥ 300	30,0
Compușii clorurați cu excepția clorurii de cianogen și a fosfogenului, exprimați în HCl		
Amoniac		
Clasa 4	≥5000	500
Oxizi de sulf, SO _x , exprimați în SO ₂		
Oxizi de azot, NO _x , exprimați în NO ₂		

Tabel 1.15

**Limite de emisie pentru substanțe organice
sub formă de pulberi, gaze și vapori**

Poluantul		Debitul masic g/h	Concentrația mg/m ³
Denumire	Simbol		
Clasa 1		≥0,11	20
Acid acrilic	C ₃ H ₄ O ₂		
Acid cloracetic	C ₂ H ₃ ClO ₂		
Acid formic	CH ₂ O ₂		
Acrilat de etil	C ₅ H ₈ O ₂		
Acrilat de metil	C ₄ H ₆ O ₂		

Aldehidă acetică	C_2H_4O		
Aldehidă maleică	$C_4H_2O_3$		
Anilină	C_6H_7N		
Bifenil	$C_{12}H_{10}$		
Cloroacetaldehidă	C_2H_3ClO		
Clorometan	CH_3Cl		
<i>m</i> -Clorotoluen	C_7H_7Cl		
Crezoli	C_7H_8O		
1,2 Diclorețan	$C_2H_4Cl_2$		
1,1 Dicloretilenă	$C_2H_2Cl_2$		
1,2 Diclorobenzen	$C_6H_4Cl_2$		
Diclorofenoli	$C_6H_4Cl_2O$		
Diethylamină	$C_4H_{11}N$		
1,4 Dioxan	$C_4H_8O_2$		
Etilamină	C_2H_7N		
Formaldehidă	CH_2O		
2,Furaldehidă	$C_5H_4O_2$		
Metilamină	CH_3N		
4, Metil <i>m</i> -fenilendiizocianat	$C_9H_6N_2O_2$		
Nitrobenzen	$C_6H_5NO_2$		
Nitrocrezoli	$C_7H_7NO_3$		
Nitrofenoli	$C_6H_5NO_3$		
Nitrotoluen	$C_7H_7NO_2$		
Fenol	C_6H_6O		
Piridină	C_5H_5N		
1,1,2,2, Tetraclorētan	$C_2H_2Cl_4$		
Tetraclormetan	CCl_4		
Tetraetilplumb	$Pb(C_2H_5)_4$		
Tioalcooli	RSH		
Tioeteri	RSR		
1,1,2, Triclorētan	$C_2H_3Cl_3$		
<i>o</i> -Toluidină	C_7H_9N		
Tricolometan	CH_3Cl		
Triclorofenoli	$C_6H_3OCl_3$		
Trietilamină	$C_6H_{15}N$		
Xilenoli, fără 2,4, Xilenol	$C_8H_{10}O$		
Clasa 2		≥2,0	100
Acetat de metil	$C_3H_6O_2$		
Acetat de vinil	$C_4H_6O_2$		

Acid acetic	$C_2H_4O_2$		
Acid propionic	$C_3H_6O_2$		
Acid furfurilic	$C_5H_6O_2$		
Aldehidă butirică			
Aldehidă propionică	C_3H_6O		
2-Butoxi etanol	$C_6H_{14}O_2$		
2-cloro-1,3 butadienă	C_4H_5Cl		
Clorobenzen	C_6H_5Cl		
2-Cloropropan	C_3H_7Cl		
Ciclohexanonă	$C_6H_{10}O$		
1,2-Diclorețan	$C_2H_4Cl_2$		
1,4-Diclobenzen	C_6HCl_2		
Di-(2-etilhexil)-ftalat	$C_{24}H_{38}O_4$		
2,6-Dimetilheptan-4-onă	$C_7H_{14}O$		
N,N-Dimetil foramidă	C_3H_7NO		
Disulfură de carbon	CS_2		
2-Etoxi etanol	$C_4H_{10}O_2$		
Etilbenzen	C_8H_{10}		
Formiat de metil	$C_2H_4O_2$		
2,2-Iminodietanol	$C_4H_{11}NO_2$		
Izopropenil benzen	C_9H_{10}		
Izopropil benzen	C_9H_{12}		
2-Metoxietanol	$C_3H_8O_2$		
Metil ciclohexanonă	$C_7H_{12}O$		
Metacrilat de metil	$C_2H_8O_2$		
Naftalină	$C_{10}H_8$		
Stiren	C_8H_8		
Tetracloretilenă	C_2Cl_4		
Tetrahidrofuran	C_4H_8O		
1,1,1.-Triclorețan	$C_2H_3Cl_3$		
Toluen	C_7H_8		
Tricloetilenă	C_2HCl_3		
Trimetil benzen	C_9H_{13}		
Xileni	C_8H_{10}		
2,4-Xilenol	$C_8H_{10}O$		
Clasa 3		$\geq 3,0$	150
Acetat de etil	$C_4H_8O_2$		
Acetat de butil	$C_6H_{12}O_2$		
Acetonă	C_3H_6O		

Alcani, fără metan	----		
Alchene fără 1,3-Butadienă	----		
Alchialcoolii	----		
Benzoat de metil	$C_8H_8O_2$		
2-Butadonă	C_4H_8O		
Clorctan	C_2H_5Cl		
1,2-Dicloetilenă	$C_2H_2Cl_2$		
Diclorometan	CH_2Cl_2		
Diclorodifluoro metan	CCl_2F_2		
Dietileter	$C_4H_{10}O$		
Eter dibutilic	$C_8H_{18}O$		
Eter diizopropilic	$C_6H_{14}O$		
Eter dimetilic	C_2H_6O		
Etilen glicol	$C_2H_6O_2$		
4-Hidroxi-4-metil-2-pentanonă	$C_2H_{12}O_2$		
4-Metil-2-pentanonă	$C_6H_{12}O$		
N-Metilpirolidonă	C_5H_9NO		
Pinenă	$C_{10}H_{16}$		
Tricolorofluoro metan	CCl_3F		

Tabel 1.16

Limite de emisie pentru substanțe cancerigene

Poluantul		Debit. masic g/h	Concentr. mg/m ³
Denumire	Simbol		
Clasa 1		≥0,5	0.1
Azbest în pulberi fine			
Benzo(a)piren	$C_{20}H_{12}$		
Beriliu și compușii săi (sub formă respirabilă), exprimați în Be			
Dibenzeno(a,h)antracen	$C_{22}H_{14}$		
2-Naftilamină	$C_{10}H_9N$		
Clasa 2		≥5	10
Compuși de Cr(VI), sub formă respirabilă: cromat de calciu, cromat de crom(III), cromat de stronțiu și cromat de zinc (exprimați în Cr)	Cr		
Cobalt sub formă de pulberi sau aerosoli	Co		

respirabili de cobalt puțin solubile, exprimate în Co			
3,3-Diclorobenzidină	$C_{12}H_{10}N_2Cl_2$		
Etilen imină	C_2H_5N		
Nichel, sub formă de puveri sau aerosoli respirabili de nichel metalic, sulfură de nichel și de minereuri sulfuroase, oxid de nichel și carbonat de nichel, tetracarbonil de nichel, exprimate în Ni	Ni		
Sulfat de dimetil	$C_2H_6O_4S$		
Trioxid de arsen și pentaoxid de arsen, acid arsenios și sărurile sale, acid arsenic și sărurile sale, sub formă respirabilă, exprimate în arsen.	As		
Clasa 3		≥ 25	5,0
Acrilonitril	C_3H_4N		
Benzen	C_6H_6		
1,3-Butadienă	C_4H_6		
1-Cloro-2,3-Epoxipropan	C_3H_5ClO		
Clorură de vinil	C_2H_3Cl		
1,2-Dibromo metan	$C_2H_4Br_2$		
1,2-Epoxipropan	C_3H_6O		
Epoxid de etilenă	C_2H_2O		
Hidrazină	H_4N_2		

Tabel 1.17

Criterii de calitate a aerului. Normele Uniunii Europene

Poluantul	Criteriul	Valoarea $\mu g/m^3$ aer	Modul de calcul
NO ₂	Valoare ghid	50	i ₅₀ ^{**}
		135	i ₉₈ ^{**}
	Valoare limită	200	i ₉₈
SO ₂	Valoare limită	80	i ₅₀
		130	i ₅₀ , pentru perioade de iarnă
		250 ^{***}	i ₉₈
	Valoare ghid	40-60	Media anuală
		100-150	Media zilnică
Partic. în suspensie	Valoare ghid	40-60	Media anuală a valorilor zilnice
		100-150	Media zilnică

	Valoare limită	80	i_{50}
		130	i_{50} , pentru perioada de iarnă
		250***	i_{98}
Pb	Valoare limită	2,0	Media anuală a valorilor zilnice
O ₃	Prag vegetație	65	Media zilnică a valorilor orare
	Prag sănătate	110	Media pe 8 ore
	Prag. Inf. pop.	180	Media orară
	Prag vegetație	200	Media orară
	Prag alertă	360	Media pe oră

* - volumul de aer calculat la 293 K și 101,3 kPa.

** - i_{50} (M) este valoarea elementului de rang k, calculată cu $k-q-N$, unde q este 0,5 (0,98), iar N este numărul de valori, crescătoare, măsurate ($x_1, x_2, \dots, x_k, \dots, x_{N-1}, x_N$); valoarea $q-N$ este rotunjită la numărul întreg cel mai apropiat,

*** - valori ce nu trebuie să fie depășite 3 zile consecutive.

Criterii de calitate a aerului. Recomandările O.M.S.

Poluantul	Unitatea	Media concentrațiilor pe		
		10-15 min	1 oră	An
SO ₂	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ aer	500	350	50
Particule	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ aer			50
NO _x	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ aer		400	
CO	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ aer	100	30	
Pb	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ aer			0,5-1,0
O ₃	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ aer		150-200	

Criterii de calitate a aerului.

Consiliul superior de igienă publică al Franței

Poluantul	Criteriul	Valoarea $\mu\text{g}/\text{m}^3$ aer	Modul de calcul
Particule	Obiectiv de calitate	30	Media anuală a valorilor zilnice
	Prag de precauție	80	Media zilnică a valorilor orare pentru 2 puncte de măsură (captori)
	Prag de alertă	125	Media zilnică a valorilor orare pentru 2 puncte de măsură (captori)
NO ₂	Obiectiv de calitate	50	Media anuală a valorilor zilnice

	Prag de precauție	200	Media orară pentru 2 puncte de măsură (captori)
	Prag de alertă	400	Media orară pentru 2 puncte de măsură (captori)

SURSE DE POLUARE ȘI POLUANȚI AI APEI



2. Noțiuni privind poluarea apelor

Apa constituie una din sursele naturale cele mai importante ale României. Apa este substanța cu cea mai mare stabilitate în mediul natural al Terrei, este un solvent ideal și constituie locul de naștere al vieții, locul de conservare al acesteia.

Apa este un factor important în echilibrele ecologice, iar poluarea acesteia este o problemă actuală, cu consecințe mai mult sau mai puțin grave asupra populației.

Din punct de vedere fizico-chimic, în natură nu există „ape pure”, ele conținând întotdeauna diferite substanțe. De obicei, se spune că o apă este impurificată, murdară sau poluată atunci când și-a modificat anumite caracteristici naturale ce pot fi percepute cu ajutorul simțurilor, de exemplu când a devenit tulbure sau când a căpătat o anumită culoare, un anumit gust sau miros. Tot impurificată este însă și atunci când conține substanțe nocive, chiar dacă apa este limpede, incoloră și fără un gust sau miros caracteristic, iar într-un sens mai larg și atunci când și-a schimbat condițiile termice normale sau cele biologice prin încărcarea neobișnuită cu bacterii sau alte microorganisme. Alături de termenii arătați se mai folosesc expresiile de *apă contaminată*, *intoxicată* sau *otrăvită* care se referă la impurificări prin bacterii patogene sau substanțe toxice, impurificări care prezintă un pericol direct pentru viața omului.

Apele naturale de suprafață posedă o stabilitate relativă a condițiilor lor fizico-chimice și biologice, prezentând o stare de echilibru dinamic. Când însă condițiile de mediu dintr-o apă suferă modificări de mai mare intensitate și care se mențin pe o durată oarecare de timp, ele se răsfrâng asupra organismelor ce o populează, producându-se tulburări ale acestui echilibru.

Prin poluare se poate înțelege, în sens mai larg, perturbarea echilibrului biologic dintr-un ecosistem ca urmare a modificărilor

intervenite în condițiile fizice și chimice ale apei. Din acest punct de vedere cunoaștem: *o poluare naturală* – când modificările se produc fără intervenția omului și *o poluare propriu-zisă*, numită și *artificială* sau *umană* – când are loc ca urmare a activității comunităților omenești. De aceea, în practica de protecție a apei, în normarea condițiilor de calitate ale acesteia, se are în vedere numai acest din urmă aspect, adică modificările produse prin activitatea omului.

Când definim acest fenomen, trebuie să luăm în calcul nu numai cauza, ci și consecințele. Majoritatea autorilor sunt de părere că o apă trebuie considerată *poluată* numai atunci când anumite folosințe ale acesteia sunt afectate într-o formă sau alta.

În legislația engleză, poluarea este definită ca „*introducerea în apă a ceva care schimbă calitățile sale naturale, astfel încât riveranii nu o mai pot folosi*”. Dacă modificările fizico-chimice sau biologice produse într-o apă nu interferează vreo folosință a acesteia, nu există poluare. Poluarea reprezintă „*adăugarea unei substanțe oarecare sau producerea unei modificări în caracterul sau calitatea unei ape care să ducă la reducerea sau împiedicarea unei folosințe*”.

Poluarea mai poate fi definită ca „*o alterare temporară sau permanentă pe care un curs de apă, indicat pentru anumite folosințe, o suferă când o cauză oarecare intervine ca să-i modifice calitatea pe care o avea*”. Este vorba de utilizarea apei pentru băut, în industrie, agricultură, piscicultură, agrement etc.

Considerăm că o apă este poluată din punct de vedere piscicol atunci când viața peștilor este amenințată temporar sau permanent, când sunt stânjenite reproducerea, hrănirea sau chiar când este împiedicată pescuirea lor.

Omul trebuie să controleze procesele sale de producție, astfel încât să nu interfereze din punct de vedere recreativ, igienic, utilitar, estetic etc. cu interesele sale.

Poluarea apei mai poate fi definită ca o „*modificare a condițiilor fizico-chimice sau biologice ale unei ape produse ca urmare a activității omului prin care se prejudiciază folosințele normale ale acesteia*”. În această formă, definiția capătă și o valoare juridică, deoarece implică noțiunile de vătămare a unor interese, de responsabilitate, iar din punct de vedere practic se întrevade și necesitatea de combatere a poluării.

La Summitul de la Johannesburg, poluarea apei a fost definită prin „*alterarea caracteristicilor fizice, chimice și biologice ale apei, produsă direct sau indirect de activitățile umane și care face ca apele să devină*

improprii utilizării umane, în scopurile în care această utilizare este posibilă înainte de a interveni alterarea”.

Având în vedere complexitatea interrelațiilor dintre organisme și mediul acvatic și toate celelalte proprietăți ce caracterizează ecosistemele acvatice, nu putem trece cu vederea nici acele modificări fizico-chimice și ale echilibrului biologic ce se produc în apele de suprafață în mod natural, fără intervenția directă a omului, cu toate că amplitudinea lor poate fi mai mică. Ele ne dezvăluie anumite aspecte a căror cunoaștere poate fi de folos atât în studierea procesului complex al impurificării și autoepurării, cât și în problema măsurilor de protecție a calității apei. Totodată, aceste fenomene naturale aduc uneori prejudicii serioase și omului, compromițând anumite folosințe ale apei.

2.1. Principalele surse de poluare a apelor

Efectele poluării surselor de apă sunt complexe și variate, în funcție de natura și concentrația substanțelor impurificatoare.

Sursele de poluare sunt, în general, aceleași pentru cele două mari categorii de receptori: apele de suprafață (fluvii, râuri, lacuri etc.) și apele subterane (straturi acvifere, izvoare etc.).

Impurificarea apelor de suprafață sau subterane este favorizată de următoarele elemente:

- starea lichidă a apei la variații mari de temperatură, ceea ce face ca ea să antreneze în curgerea sa diferite substanțe impurificatoare;
- apa e un mediu propice pentru realizarea a numeroase reacții fizico-chimice (ca, de exemplu, dizolvarea unor substanțe naturale sau artificiale, sedimentarea suspensiilor etc.);
- faptul că în natură apa se găsește sub forme diferite (inclusiv vapori) îi mărește sensibil domeniul de aplicare;
- apa este unul din factorii indispensabili vieții pe pământ.

Sursele de poluare se pot împărți în două categorii distincte:

- surse organizate, care produc murdărirea în urma evacuării unor substanțe în ape prin intermediul unor instalații destinate acestui scop, cum ar fi canalizări, evacuări de la industrii sau crescătorii de animale etc.;

- surse neorganizate, care produc murdărirea prin pătrunderea necontrolată a unor substanțe în ape.

După acțiunea lor în timp, sursele de poluare pot fi:

- surse de poluare permanente;
- surse de poluare nepermanente;
- surse de poluare accidentale.

Referitor la apele subterane, sursele de impurificare provin din:

- impurificări cu ape saline, gaze sau hidrocarburi, produse ca urmare a unor lucrări miniere sau foraje;
- impurificări produse de infiltrațiile de la suprafața solului a tuturor categoriilor de ape care produc în același timp și impurificarea surselor de suprafață;
- impurificări produse în secțiunea de captare, din cauza nerespectării zonei de protecție sanitară sau a condițiilor de execuție.

După modul de generare a poluării, sursele de poluare pot fi împărțite în:

- surse de poluare naturale;
- surse de poluare artificiale, datorate activității omului, care, la rândul lor, pot fi subdivizate în ape uzate și depozite de deșeuri.

2.1.1. Surse naturale de poluare

Sursele naturale de poluare a apelor sunt, în cea mai mare parte a lor, surse cu caracter permanent. Ele provoacă, adesea, modificări importante ale caracteristicilor calitative ale apelor, influențând negativ folosirea lor. Cu toate că, în legătură cu aceste surse, termenul de *poluare* este, oarecum, nepotrivit, el trebuie considerat în sensul pătrunderii în apele naturale a unor cantități de substanțe străine, care fac apele respective improprii folosirii.

Principalele condiții în care se produce poluarea naturală a apelor sunt :

- *trecerea apelor prin zone cu roci solubile* (zăcăminte de sare, de sulfați) constituie principala cauză de pătrundere a unor săruri, în cantități mari, în apele de suprafață sau în straturile acvifere. Un caz deosebit îl reprezintă rocile radioactive, care pot duce la contaminarea unor ape de suprafață sau subterane;

- *trecerea apelor de suprafață prin zone cu fenomene de eroziune a solului* provoacă impurificări prin particulele solide antrenate, în special dacă solurile sunt compuse din particule fine, cum sunt cele din marne și argilă, care se mențin mult timp în suspensie;

- *vegetația acvatică*, fixă sau flotantă, în special în apele cu viteză mică de scurgere și în lacuri, conduce la fenomene de impurificare variabile în timp, în funcție de perioadele de vegetație;

- *vegetația de pe maluri* produce și ea o impurificare, atât prin căderea frunzelor, cât și prin căderea plantelor întregi. Elementele organice sunt supuse unui proces de putrezire și descompunere, care

conduce la o impurificare a apelor, în special în perioade de ape mici sau sub pod de gheață.

Sursele naturale de poluare accidentală sunt, în general, rare, ele datorându-se, în special, unor fenomene cu caracter geologic. Dintre impurificările de acest tip se poate cita, pătrunderea unor ape puternic mineralizate în straturile subterane sau în apele de suprafață, în urma unor erupții sau a altor activități vulcanice, a deschiderii unor carsturi, a deschiderii unor noi căi de circulație a apei subterane, prin spălarea unor falii etc.

În urma unor procese naturale, într-o apă pot avea loc, fără intervenția omului, modificări privind condițiile fizice, chimice sau biologice ale acesteia. Când aceste modificări depășesc o anumită intensitate și se mențin un timp mai îndelungat, duc la fenomenul de poluare.

În mod obișnuit, apele de ploaie spală de pe terenurile învecinate ale unui râu sau ale unui lac și transportă în masa apei nisip, argilă, frunze moarte, cadavre de animale și diferite resturi vegetale. Materiile organice se descompun treptat, producând unele modificări în condițiile fizice și chimice ale apei; influența lor asupra organismelor acvatice este neînsemnată. Când au loc însă ploi puternice și de lungă durată, atunci cantitățile mari de materii transportate de pe uscat pot produce o scădere accentuată a concentrației de oxigen, provocând moartea peștilor și diferite alte prejudicii în folosirea apei. Se cunosc astfel de cazuri mai cu seamă în apele salmonicole. Mai grave pot fi urmările, atunci când în zonele învecinate ale bazinului se află terenuri salinifere, cantitățile de clorură de sodiu transportate în bazinul respectiv, putând modifica condițiile de viață ale organismelor acvatice.

Un alt caz de poluare naturală se poate întâlni în râurile care au în bazinul lor lacuri de acumulare adânci. Ca urmare a ploilor și a vântului, se poate produce un amestec al apelor din hipolimnion, sărace în oxigen și încărcate cu substanțe toxice rezultate din procesele de descompunere a materiilor organice – îndeosebi hidrogen sulfurat și amoniac –, cu apele din epilimnion, înrăutățind astfel condițiile fizico-chimice din întregul bazin. O astfel de apă deversată în râu poate avea un efect dezastruos asupra tuturor organismelor și, în primul rând, asupra peștilor.

Cel mai tipic și în același timp cel mai frecvent exemplu de poluare naturală este acela produs de „înflorirea” apei. Dezvoltarea excesivă a unor specii fitoplanctonice, îndeosebi alge albastre, alge verzi, flagelate și diatomee, dă apei un aspect caracteristic de „supă de legume”. Aceasta capătă un miros specific – de pește stricat, mucegai, de pământ, aromatic

etc. și o anumită culoare - verde, verde albăstrui, brună, roșie după speciile dezvoltate în exces.

Factorii care influențează „înflorirea” apei sunt:

- *climatici* (vântul, lumina soarelui);

- *hidrologici* (suprafața, adâncimea, mișcarea apei etc.);

- *fizico-chimici* (temperatura, valoarea pH-ului, cantitatea de bioxid de carbon, cantitatea de săruri nutritive, îndeosebi de fosfor și azot – fosforul pare a fi factorul limitativ - natura și cantitatea unor substanțe toxice secretate și excretate de alge etc.).

Apa din astfel de lacuri devine neutilizabilă pentru scopuri recreative, cu atât mai puțin pentru băut, adăpatul vitelor sau alte folosințe, în special datorită mirosului și gustului specific, substanțelor toxice sau prezenței în cantitate mare a algelor. O astfel de apă poate deveni dăunătoare sănătății omului, provocând dermatite, gastroenterite etc., produse prin îmbăiere, respectiv prin consumarea unei ape „înflorite”.

O scădere bruscă a concentrației oxigenului dizolvat și o încărcare cu substanțe nocive a apei, datorate descompunerii rapide a algelor în condiții de temperatură ridicată, poate provoca moartea peștilor și altor organisme acvatice. Aceasta este așa-numita „poluare secundară”, ce are efecte negative pentru economia piscicolă.

În apele curgătoare puțin adânci și cu un curs domol, dar mai ales în cele stătătoare (bălți și iazuri), se produce un fenomen asemănător datorită descompunerii „buruienii de baltă”, dezvoltată excesiv în astfel de ape. Acest fenomen este tot un caz de poluare naturală secundară, dar fără consecințe negative asupra faunei piscicole.

Temperatura ridicată sau scăderile bruște ale presiunii atmosferice (de exemplu în preajma furtunilor) determină, pe fondul unui proces de descompunere avansată, și scăderea bruscă a oxigenului, ceea ce poate conduce la distrugerea întregului fond piscicol din unitatea respectivă.

S-a constatat că așa-numitele substanțe ectocrine, produși complecși secretați sau excretați de alge, au rol în procesele metabolice. Aceste substanțe acționează în concentrații foarte mici, asupra algelor care le-au produs și asupra altor organisme acvatice, astfel: *Chlorella vulgaris* secretă o substanță numită clorelină; *Scenedesmus quadricauda* secretă formidină, care acționează ca un antibiotic împotriva unor alge, dar stimulează și creșterea altora; *Pandorina morum* secretă pandorinină, care inhibă creșterea speciei *Cosmarrium lundelli*; *Nitzschia palea* secretă o autoxină; *Nostoc muscorum* secretă muscorinină. Aceste substanțe sunt înrudite cu opsoninele. Unele alge secretă acid glicolic în timpul

fotosintezei, glucoză, acizii acetic, piruvic, malic etc. *Microcystis feruginosa* secretă o substanță bacteriostatică, iar unele alge secretă enzime capabile să descompună substanțele organice cu molecula mare, cum sunt amidonul și proteinele. S-a mai constatat apoi că unele produse extracelulare – polipeptidele secretate de algele albastre sunt capabile să chelateze ionii de Fe, Cu, Zn și unele substanțe organice, reducând toxicitatea lor.

S-a observat că substanțele ectocrine accelerează înmulțirea celulelor și stimulează nutriția, altele blochează înmulțirea fără să influențeze nutriția, iar altele blochează atât reproducerea, cât și nutriția. În unele cazuri, aceste substanțe pot acționa chiar asupra celulelor care le-au secretat, producând un fel de autointoxicație, numită în literatura de specialitate *autoantagonism*.

Aceste substanțe pot acționa chiar și asupra animalelor, producând intoxicații la mamifere, păsări, amfibieni, pești și crustacee.

Fenomenele de „înflorire” și de „îmburuienare” a apei pot fi combătute în două moduri: biologic și chimic. Pentru combaterea biologică, de exemplu, se populează bălțile și iazurile respective cu pești fitoplanctonofagi, cum este *Hypophthalmichthys molitrix*, aclimatizat și în apele țării noastre. După cum se știe, scoicile, îndeosebi unionidele, pot „filtra” cantități mari de apă în procesul lor de respirație și nutriție. Pentru combaterea macrofitelor se populează lacurile cu pești macrofitofagi, cum ar fi *Ctenopharyngodon idella*, care de asemenea s-a aclimatizat în ultimii ani și la noi în bune condiții.

Cu toate acestea, prin metodele biologice se poate realiza mai mult o prevenire a înfloririi și îmburuienării apelor, în timp ce metodele chimice combat aceste fenomene. În acest scop, se utilizează diferite algicide și erbicide: sulfat de cupru, arsenit de sodiu etc.

În cazul apelor piscicole, concentrația acestor substanțe nu trebuie să atingă limita nocivă pentru pești, lucru care nu este valabil în cazul bazinelor de înot sau de agrement.

2.1.2. Surse artificiale de poluare

Pe lângă poluarea naturală care este o modificare trecătoare a echilibrului biodinamic instaurat în ecosistemele acvatice, poate apare poluarea artificială, produsă de activitatea umană și ale cărei consecințe se pot răsfrânge negativ asupra sănătății omului și asupra economiei sale. Această poluare se produce în apele de suprafață și freatice mai ales prin introducerea de substanțe lichide (ape uzate, menajere și industriale, ape de ploaie care au antrenat de pe uscat diferite materii folosite ca

îngrășăminte agricole sau pentru combaterea dăunătorilor vegetali), substanțe solide (nisip, argilă, cenușă, zgură, rumeguș de lemn etc.) și diferite gaze.

Prin poluarea artificială ajung în ape:

- anumiți produși de sinteză organică, substanțe cu care plantele și animalele acvatice nu au venit niciodată în contact;
- cantități relativ ridicate din „elementele rare”, care deși existente în scoarța pământului, datorită cantității lor mici și răspândirii lor neuniforme, nu vin în contact direct cu organismele acvatice;
- substanțe toxice, care, în cantități foarte reduse, împiedică procesele metabolice ale organismelor sau produc modificări în structura celulară;
- numărul și concentrația produșilor de descompunere ai materiei organice este mult mai mare, iar efectele negative sunt mai mari.

Animalele și plantele existente într-un bazin acvatic prezintă un oarecare grad de adaptare față de substanțele organice sau anorganice ce pot impurifica apa, contactul cu acestea existând, mai mult sau mai puțin, în tot cursul filogenezei. În procesul de formare și în cursul evoluției lor, organismele și-au elaborat anumite sisteme de protecție, care fac parte din arsenalul mecanismelor de autoreglare a integralității lor. În cazul poluării artificiale, organismele vin în contact cu substanțe noi, față de care nu și-au construit mijloace de contracarare, astfel încât influența exercitată asupra lor este mai puternică și îmbracă forme mai complexe. Unele substanțe pot fi toxice, altele pot să nu aibă o acțiune direct vătămătoare, dar, neputând fi descompuse de flora bacteriană, imprimă apei anumite caracteristici care o fac inutilizabilă pentru folosințele normale.

Impurificările produse de substanțe aflate în stare de soluție pot fi:

- impurificări prin ape uzate menajere și industriale;
- impurificări prin substanțe fitofarmaceutice și îngrășăminte agricole.

Apele uzate au o mare diversitate fizico-chimică și deversarea lor organizată în emisari prin canale de evacuare face posibilă epurarea lor în instalații speciale. Îngrășămintele minerale și substanțele fitofarmaceutice nu ajung în apele de suprafață prin anumite puncte, ci pe suprafețe întinse, antrenarea lor de pe sol având un caracter întâmplător; nu există deci posibilități de epurare, ci numai de prevenire a impurificării prin măsuri organizatorice.

În afară de poluarea naturală și artificială se mai poate vorbi și despre *poluarea controlată și necontrolată*.

Poluarea controlată (organizată) se referă la poluarea datorată apelor uzate transportate prin rețeaua de canalizare și evacuate în anumite puncte stabilite prin proiecte. *Poluarea necontrolată* (neorganizată) provine din surse de poluare care ajung în emisari pe cale naturală, de cele mai multe ori prin intermediul apelor de ploaie.

Poluarea normală și *accidentală* reprezintă categorii de impurificare folosite pentru a defini grupuri de surse de ape uzate. *Poluarea normală* provine din surse de poluare cunoscute, colectate și transportate prin rețeaua de canalizare la stația de epurare sau direct în receptor. *Poluarea accidentală* apare, de exemplu, ca urmare a dereglării unor procese industriale, când cantități mari (anormale) de substanțe nocive ajung în rețeaua de canalizare sau ca urmare a defectării unor obiective din stația de preepurare sau epurare.

Se mai poate vorbi și despre poluare *primară* și *secundară*.

Poluarea primară apare, de exemplu, în urma depunerii substanțelor în suspensie din apele uzate, evacuate într-un receptor, pe patul acesteia. *Poluarea secundară* apare, de exemplu, imediat ce gazele rezultate în urma fermentării materiilor organice depuse din substanțele în suspensie antrenează restul de suspensii și le aduce la suprafața apei, de unde sunt, apoi, transportate în aval de curentul de apă.

2.1.3. Ape uzate

Apele uzate sau *reziduale* sunt apele evacuate în apele de suprafață, după utilizarea lor în gospodărie, în industrie, în zootehnie etc., fiind încărcate cu diferite substanțe chimice și uneori având caracteristicile fizice schimbate (de exemplu cele termice).

Apele uzate pot fi clasificate după originea și compoziția lor fizico-chimică.

După origine, distingem:

- ape fecaloid-menajere;
- ape uzate orășenești;
- ape uzate industriale.

După caracteristicile fizico-chimice, se cunosc:

- ape cu conținut predominant de materii organice; ele cuprind apele menajere și unele ape industriale, cum sunt cele evacuate de industria alimentară;

- ape cu conținut predominant de materii anorganice, în care se situează majoritatea apelor industriale.

În *apele orășenești* predomină fie substanțele organice, fie cele anorganice, funcție de gradul de industrializare a orașului respectiv.

Ape uzate cu conținut predominant de materii organice

Ape fecaloid-menajere. Sunt ape provenite din evacuarea dejecțiilor umane (de la baie, bucătărie etc.), conținând materii organice putrescibile, de natură animală și vegetală, în stare proaspătă sau în diferite stadii de descompunere biochimică, săruri minerale, îndeosebi cantități relativ ridicate de clorură de sodiu provenite din urină, și un număr mare de microorganisme, mai cu seamă bacterii. Mai conțin hormoni, vitamine, săpunuri și detergenți sintetici.

Aceste ape se prezintă ca soluții de substanțe minerale și organice aflate în diferite forme: particule solide plutitoare sau în suspensie, dispersii coloidale sau semicoloidale și în stare de soluții.

Pe măsură ce se dezvoltă procesul de fermentare, apar producții intermediari de descompunere ai protidelor, glucidelor și lipidelor; hidrogenul sulfurat, indolul etc. Exprimată în consum biochimic de oxigen la 5 zile (CBO_5), încărcarea organică a acestor ape este cuprinsă între 200 și 300 mg/l. Datorită cantității mari de substanțe organice, aceste soluții constituie medii prielnice pentru bacterii. Pe lângă bacteriile patogene evacuate de la spitale și sanatorii, se află un număr considerabil de bacterii saprofite, care pot depăși 5 000 000/ml.

Enumerăm în continuare câteva tipuri de bacterii patogene: *Salmonella typhi*, care produce febra tifoidă; *S. paratyphi*, agentul febrei paratifoide; *Vibrio cholerae*, care determină holera; specii de *Shigella*, care produc gastro-enterite, de exemplu *Shigella dysenteriae*, care provoacă dizenteria bacilară. Unele bacterii (*Escherichia coli*) formează populații normale ale intestinului omului, constituind indicatori pentru poluarea apelor cu materii fecale; ele indică deci și posibilitatea contaminării cu bacterii patogene. Numărul de bacili coli, care se dezvoltă după o incubare de 48 de ore la 37°C , este luat ca unitate de măsură pentru impurificarea apei cu materii fecale. Un indicator pentru acest tip de poluare este *Streptococcus faecalis*.

Alte bacterii patogene mai rar întâlnite în apă sunt *Bacillus anthracis*, care dă antraxul și ai cărui spori sunt foarte rezistenți la căldură, și *Mycobacterium tuberculosis*, agentul tuberculozei.

Apele uzate pot constitui și surse de infectare cu bruceloză, care în mod normal se transmite numai prin contact direct sau prin lapte infectat, precum și unele boli virotice, ca poliomiелita și hepatita epidemică.

Astfel de bacterii patogene există nu numai în apă, ci și în mîl. Ele au în general o viață scurtă, fiind distruse de radiația solară; cele nepatogene sunt mai rezistente.

În apele uzate mai pot fi întâlniți unii paraziți animali cum ar fi protozoare și viermi. În regiunile tropicale este răspândită dizenteria amibiană provocată de *Entamoeba histolitica*.

În țara noastră, în apele uzate sunt întâlnite frecvent următoarele forme de viermi: *Ascaris limbricoides*, *Trichuris trichiura*, *Enterobius vermicularis*, *Hymenolepis nana*, *Taenia solium*, *T. sagitata*, *T. echinococcus*, *Diphyllobothrium latum*. Printr-o sedimentare bine condusă, eliminarea ouălor de helminți din apele fecaloid-menajere poate fi realizată într-un grad foarte ridicat.

Aceste ape sunt caracterizate prin conținutul mare de substanțe organice în diferite stadii de descompunere și prin potențialul lor patogen și infestant ridicat.

Apele uzate orășenești provin din amestecul apelor fecaloid-menajere cu unele ape uzate industriale și cu apele pluviale. Când toate aceste tipuri de ape sunt evacuate împreună și conduse la stația de epurare, sistemele de canalizare sunt mixte iar când apele pluviale în totalitate sau parțial sunt conduse direct în râu, canalizarea este separată.

Compoziția acestor ape uzate variază apoi de la un oraș la altul după natura industriilor, cantitatea de apă consumată de locuitori etc. În funcție de felul și de numărul industriilor din orașul respectiv, încărcarea cu materii organice poate atinge valori foarte ridicate.

Cantități mari de materii minerale se găsesc în apele orășenești. Fosfații rezultați din folosirea detergenților în gospodărie și în unele industrii sunt de asemenea în cantitate considerabilă alături de săruri de zinc, cupru, crom, mangan, nichel, plumb etc.

Apele uzate industriale se pot clasifica în două categorii: cu conținut predominant de materii organice sau de materii anorganice.

Cea mai importantă ramură de industrie care evacuează ape uzate cu mare conținut de materii organice putrescibile este industria alimentară. Fabricile de zahăr, amidon, lapte, spirt, conserve, bere, drojdie de bere, abatoare, mezeluri etc. evacuează ape foarte încărcate cu materii organice, valoarea CBO_5 putând atinge câteva grame la litru.

În apele uzate de la fabricile de zahăr se găsesc resturi de sfeclă, nisip, argilă (apele de spălare și transport), substanțe organice în soluție, îndeosebi zahăr, pentoze, substanțe proteice etc. (apele de difuziune). De asemenea mai conțin urme de amoniac, săruri ale acidului fosforic și azotic și cantități reduse de saponine. Încărcarea organică a acestor ape uzate este foarte mare, valoarea CBO_5 depășind 3000 mg/l.

Fabricile de amidon și de drojdie de bere evacuează ape uzate cu caracteristici asemănătoare celor de la fabricile de zahăr, având un

conținut ridicat de glucide și protide, valoarea CBO₅ fiind de 2000-3000 mg/l.

Foarte încărcate cu substanțe organice putrescibile sunt apele evacuate de către fabricile de preparate lactate și lapte praf. Ele conțin resturi de lapte, brânză, zer și unt. Uneori se pot întâlni și germeni patogeni.

Abatoarele evacuează ape uzate cu resturi de carne, sânge, grăsime și conținutul stomacal al animalelor tăiate. De la vitele bolnave pot proveni și bacterii patogene, îndeosebi bacilul antraxului.

Întreprinderile de industrie ușoară caracterizate prin ape uzate cu mare încărcare organică sunt tăbăcăriile și fabricile de textile. Apele uzate de la tăbăcării, pe lângă substanțe organice, mai conțin și săruri de crom și arsen, hidrogen sulfurat, amoniac și chiar germeni patogeni (bacilul antraxului). Din industria textilă provin ape încărcate cu uleiuri, coloranți, gume, săpunuri, resturi de fibre etc.

Industriile de celuloză și hârtie evacuează ape încărcate cu cantități mari de leșii sulfite, bogate în pentoze, hexoze, aminoacizi, apoi furfurole, compuși ai sulfului, coloranți, fibre de celuloză etc.; fabricile de cauciuc sintetic evacuează acizi organici, aldehide, alcoolii superiori, uleiuri, acetilenă, săruri de calciu, sodiu, aluminiu, hidrogen sulfurat etc.

Printre industriile chimice care evacuează ape cu conținut de substanțe organice neputrescibile, fac parte și industriile petroliferă, petrochimică, fabricile de îngrășăminte chimice, de coloranți etc.

Ape uzate cu conținut predominant de materii anorganice

Dintre acestea sunt apele de mină și apele evacuate de unele industrii, ca: industria siderurgică, industria de prelucrare a metalelor neferoase și industria metalurgică.

Apele de mină conțin cantități ridicate de săruri feroase și ferice, sulfați de aluminiu, de calciu și de magneziu, iar uneori chiar acid sulfuric. Aciditatea lor mare (pH = 2-4,5) se datorește oxidării atmosferice a piritelor sau acțiunii bacteriilor. Oxidarea sulfatului feros în sulfat ferice se datorește bacteriilor feruginoase și sulfuroase. Apele de mină din industria carboniferă mai conțin săruri de magneziu, nichel, mangan sau arsen. De la stațiile de spălare a cărbunilor provin ape încărcate cu mari cantități de suspensii: materii argiloase, praf de cărbune etc.

De la stațiile de flotare a minereurilor neferoase rezultă ape cu săruri de plumb, zinc, cupru, fier, arsen, reactivi de flotare (ulei de pin, crezoli, xantați), cianuri etc. Caracteristice sunt cantitățile mari de „steril”, care, depunându-se în albia râului receptor, distrug complet fauna bentală.

Din industria siderurgică se elimină diferite categorii de ape uzate. Astfel, de la uzinele cocschimice provin ape cu fenoli, gudroane, amoniac, cianuri și cantități mari de suspensii minerale. De la epurarea gazelor de furnal, granulara zgurei, turnarea pe bandă a fontei etc. rezultă ape bogate în cianuri, rodanuri, fenoli, sulfați, hidrogen sulfurat etc.

Din industria de metalurgie prelucrătoare provin ape uzate încărcate cu săruri de fier, cupru, zinc, nichel, mangan, crom, cu cianuri etc.

Lista industriilor care evacuează ape uzate este foarte lungă, iar numărul impurificatorilor organici și anorganici extrem de mare.

În afară de deversarea organizată a apelor uzate neepurate sau insuficient epurate, în apele de suprafață mai există încă diferite alte surse de impurificare, reprezentate prin descărcări ocazionale, neorganizate. Astfel sunt descărcări de gunoarie, scurgeri de pe șosele, topirea cânepii și inului direct în albia râurilor, spălarea și dezinfectarea oilor și a vitelor, aruncarea de zgură, cenușă, rumeguș de lemn de la unele întreprinderi, diferite nămoluri, borhot etc. Mai sunt apoi descărcări accidentale de la garaje, depozite de petrol, diferite șantiere, spălarea unor cazane sau bazine, avarii ale vaselor petroliere etc. Când râurile receptoare au debite mici, evacuările neorganizate, întâmplătoare, de materii organice și minerale pot fi foarte dăunătoare, ducând la poluarea gravă a acestora.

În continuare vom enumera principalele industrii poluatoare și **apele uzate** care rezultă în urma proceselor tehnologice.

2.1.3.1. Ape uzate din industria chimică organică de sinteză

Industria chimică organică reprezintă un complex de industrii, care pornind de la materii prime naturale sau artificiale, mai ales de la substanțe simple, pune la dispoziția consumatorilor produse de sinteză cu proprietăți foarte diferite, folosite aproape în toate domeniile economiei. Principalele categorii de substanțe organice de sinteză sunt: materialele plastice (inclusiv fibrele sintetice, cauciucul sintetic, agenții superficiali activi (detergenții), produsele folosite la combaterea dăunătorilor agricoli, produsele farmaceutice, solvenți, explozivi, coloranți și aditivi pentru uleiurile lubrefiante. De asemenea, o pondere însemnată o ocupă producția substanțelor chimice intermediare folosite la fabricarea produselor mai complexe.

O caracteristică a industriei chimice organice este dezvoltarea ei rapidă, deși se poate spune că, practic, a luat ființă la începutul secolului XX; tehnologiile și produsele noi au căpătat brusc o mare importanță economică. Un aspect al evoluției deosebite al acestei industrii complexe

îl constituie faptul că mai mult de jumătate dintre produsele fabricate astăzi erau necunoscute acum 15 ani.

În cele ce urmează sunt descriși producții participanți în diferite industrii care poluează apa.

A. Industria produșilor sintetici macromoleculari

Materialele plastice formează un grup de materiale de sinteză, care prezintă anumite particularități de structură, de compoziție și fizico-mecanici. Componentul de bază al materiilor plastice îl constituie producții macromoleculari sau polimeri, la care se adaugă diferite ingrediente, menite să confere materialelor anumite proprietăți.

Macromoleculele pot fi obținute prin sinteză sau prin transformarea unor substanțe naturale ca, de exemplu, celuloza.

Diversitatea produșilor macromoleculari a necesitat o clasificare a acestora pentru care s-au aplicat diferite criterii de sistematizare. De exemplu, prezentăm clasificarea bazată pe proprietățile fizico-mecanice: plastomeri (materiale plastice), fibre sintetice și elastomeri (de tipul cauciucului).

1. Plastomeri, produși de policondensare

Plastomerii rezultați în urma proceselor de policondensare formează noi tipuri de legături prin reacții între grupele funcționale, care fac parte din aceeași tip de molecule sau din tipuri de molecule diferite, cu eliminarea apei. Dintre produsele industriale importante sunt:

- poliamidele folosite în special ca fibre sintetice;
- fenoplastele (produși de policondensare a fenolilor cu aldehydele);
- aminoplastele (produși de policondensare a aminelor – urec, melamină – cu formaldehidă), folosite ca plastomeri.

Procese tehnologice care conduc la formarea apelor uzate, în cazul fenoplastelor, se formează prin condensarea formaldehidei cu fenolul, în prezența catalizatorilor; în funcție de condițiile de lucru se obțin produși diferiți. Condensarea în mediu acid (catalizatori fiind acizii minerali, acid oxalic și acizi sulfonilici) conduce la fabricarea novolacurilor; condensarea în mediu alcalin (catalizatori fiind hidroxizii sau carbonații alcalini, acetat de sodiu, amoniac, lapte de var) conduce la fabricarea rezolilor, rezitolilor sau rezitelor, după gradul de întărire. Fenoplastele sunt prelucrate ca rășini de turnare și presare, transparente sau opacizate cu materiale de umplură.

Condensarea se petrece în vase de reacție închise, la temperatură ridicată; după perioada de reacție se separă stratul de rășină de stratul adipos. Apa se îndepărtează prin distilare, de obicei sub vid, constituind

sursa principală de apă uzată. Alte ape provin de la răcirea reactoarelor sau de la spălarea agregatelor.

Aminoplastele se obțin în mod analog fenoplastelor prin condensarea formaldehidei cu uree, tiouree, melamină.

Condensarea ureei cu formaldehidă se execută în mediu acid. Se obțin produse de policondensare, solubile în apă. Soluția apoasă, concentrată, se folosește ca atare, ca agent de încliere, ca masă poroasă prin expandare, sau se amestecă cu materiale de umplutură și se toarnă sau se presează.

Apele uzate rezultă de la instalațiile de concentrare (condensatoare barometrice) și de la spălarea vaselor și a părților exterioare ale instalațiilor.

Apele uzate provenite de la sinteza aminoplastelor pot conține ca impurificatori principali *formaldehydă, metanol și amoniac*. Uneori se obțin ape cu încărcare foarte mare de formaldehydă formică.

Plastomerii sunt produși de polimerizare care se obțin prin reacția mai multor molecule organice de același fel sau diferite, fără eliminarea vreunui produs de reacție. Astfel se obține o substanță cu greutate moleculară mare, având aceeași aranjare a atomilor și aceeași compoziție procentuală.

Apele uzate provenite de la principalii produși de polimerizare vor fi descrise la fibre și cauciuc sintetic.

Fibrele sintetice

Sub numele de fibre sintetice se înțeleg compuși macromoleculari obținuți prin sinteză chimică, care au fost transformați în fibre de filare. Din punct de vedere chimic, aceste fibre ca și masele plastice, se produc prin policondensare sau prin polimerizare.

În procesul tehnologic participă: metanul, acidul cianhidric și acetilena în prezența catalizatorului de cupru, rezultând nitrilul acril; polimerizarea în suspensie apoasă a monomerului acrilonitril obținut în prezența catalizatorilor de oxidoreducere.

În urma procesului tehnologic rezultă următorii poluanți: cianurile și nitrilii (acrilul -, lacto-) care se găsesc în concentrații mari în apele uzate, și ionii de cian.

Fibre de tip poliaminic

Procesul tehnologic pentru obținerea acestui tip de fibre pornește de la benzen sau fenol ca materie primă, care este apoi trecut prin fazele de ciclohexanol, ciclohexanonă, ciclohexanoximă la caprolactomă care prin polimerizare catalitică trece la policaprolactomă.

Apele impurificate în urma acestui proces conțin caprolactomă, benzen, ciclohexani, nitrociclohexani, săruri de amoniu, azotați.

Cauciucul sintetic

Fabricarea cauciucului sintetic comportă două etape: fabricarea monomerului și polimerizarea. Monomerii cei mai importanți sunt: butadiena, izoprenul, stirenul, acrilonitrilul, cloroprenul.

În urma proceselor tehnologice rezultă ape uzate puternic impurificate organic și cu un conținut de substanțe toxice (nekal, aldehide, ioni metalici).

B. Industria coloranților și a produșilor de sinteză fină

1. Coloranți, lacuri și vopsele

Industria coloranților, a lacurilor și a vopselelor folosește materii prime și produce substanțe intermediare și finite foarte diferite. De exemplu, *coloranții* organici sunt combinații care, datorită anumitor grupe de atomi cromofore și auxochrome sunt puternic colorate și totodată capătă afinitate pentru suportul pe care se fixează. După structura lor chimică, coloranții aparțin claselor cele mai complexe de structuri organice. După calităților lor coloristice, coloranții pot fi: bazici (cianine, trifenil-metanici); acizi (antrachinonici); coloranți de dezvoltare (azotici, indofenoli, ftalocianine) etc.

Procesele de fabricare a coloranților pot include numeroase operații chimice: sulfonarea (cu acid sulfuric), nitrarea (cu amestec sulfonitric), reducerea (sulfură de sodiu, acid sulfuros), diazotarea (cu azotați și acid azotic), condensarea (clorură de aluminiu), oxidarea (clor, acid azotic, piroluzită), topirea (alcani).

În urma proceselor tehnologice, substanțele poluante rezultate cel mai des sunt cele organice provenite de la materiile prime și intermediare, coloranți, acid sulfuric, azotic, acetic și sărurile lor, azotiți, clorură de sodiu, săruri de fier.

Lacurile și vopselele

Lacurile sunt soluții ale unor substanțe organice nevolatile, capabile să formeze, după aplicarea lor pe un suport, o peliculă aderentă și compactă. Din aceeași categorie fac parte și produsele care conțin dispersate adaosuri colorate sau necolorate de material de umplutură sau de pigmenți. Procesul tehnologic include prepararea lianților (uleiurile și rășinile naturale și sintetice), prepararea lacurilor clare, prepararea dispersiei și frecarea vopselelor pigmentate. Nocivitatea apelor uzate provenite din această industrie este dată de toxicitatea coloranților organici și a celorlalte produse organice, de concentrația colorantului, cât și de o serie de acizi, cum ar fi acidul azotic.

2. *Prođuși farmaceutici de sinteză*

Ca și în cazul fabricării coloranților și a produșilor de combatere a dăunătorilor, tehnologia de obținere a medicamentelor produce ape uzate extrem de variate datorită a doi factori: varietatea produselor farmaceutice sintetizate și varietatea tipurilor de reacții chimice necesare pentru o singură sinteză. După acțiunea lor terapeutică, medicamentele se clasifică în mai multe clase: antipiretice, analgezice, spasmolitice, anestezice locale, hipnotice, antihistaminice, bacteriostatice și bactericide, seruri și vaccinuri.

Complexitatea proceselor de fabricație a medicamentelor nu permite abordarea în cazul de față a tehnologiilor și a formării apelor uzate, care la rândul lor se împart în: ape mume, ape de spălare a produsului, ape de spălare a aparaturii și utilajului, fiind necesară cunoașterea amănunțită a tehnologiei de fabricare pentru a depista substanțele toxice posibile și a lua măsurile corespunzătoare eliminării lor.

C. *Fabricarea produșilor petrochimici*

1. *Acizii grași sintetici*

Acizii grași sintetici sunt folosiți cu mult succes la înlocuirea grăsimilor vegetale și animale, la fabricarea săpunurilor, a detergenților etc. Aceștia se obțin prin oxidarea hidrocarburilor parafinice superioare. Drept materii prime se folosesc parafine solide sau lichide, separate din țiței, parafine provenite de la distilarea cărbunilor de pământ sau de la fabricarea benzinei sintetice.

În urma proceselor tehnologice în care intervin reacții de oxidare, se pot obține amestecuri de acizi grași (inferiori și superiori), esterii, lactone și substanțe nesaponificabile. Apele uzate conțin cantități însemnate de acizi minerali și de săruri ale lor.

2. *Antidăunători*

Combaterea dăunătorilor cu ajutorul produselor chimice are drept scop să împiedice dezvoltarea populațiilor de insecte, a ciupercilor, a bacteriilor și a virusurilor care au influență dăunătoare asupra vieții omului și bunurilor sale economice.

Produsele au următoarele denumiri generale, după modul de acțiune: insecticide, acaricide, ovicide, fungicide, raticide, erbicide. Toate aceste produse sunt formate dintr-o substanță activă și substanțe ajutătoare (materiale de suport: caolin, talc, bentonită, ghips etc., emulgatori, muianți, dizolvanți, stabilizatori: clei, cazeină, gelatină, dextrină, rășini vegetale etc.). Prin cantitatea folosită și scopul urmărit, cele mai importante substanțe sunt insecticidele, erbicidele și fungicidele. Există antidăunători naturali și de sinteză (anorganici și organici). Din mulțimea

de substanțe chimice organice de sinteză, cu proprietăți insecto-fungicide, se desprind prin importanța producției mondiale, următoarele clase:

- hidrocarburi ciclice clorurate (hexaclorociclohexan „HCH” și diclordifenil-triclorețan „DDT”);

- insecticide dienice (clordan, aldrina, dieldrina etc.);

- esteri fosforici (parathion, malathion);

- nitroderivați (2,4-dinitrocrezol, 2,4-dinitro-6-sec-butil-fenol „dibutox”);

- derivați fenoxiacetici (acid 2,4-diclor-fenoxi-acetic „2,4 D”);

În general, în urma proceselor tehnologice, apele uzate se obțin la spălarea produsului de reacție, la purificarea lui prin antrenare cu vapori, substanțe organice și neorganice, suspensii sedimentabile sau uleioase.

3. Detergenții

Mijloacele sintetice de spălare cunoscute sub denumirea comună de detergenți sunt formate din substanțe superficial active care posedă o remarcabilă capacitate de curățire și o serie de substanțe ajutătoare în procesul spălării.

Înșușirile specifice de curățire ale detergenților se datoresc structurii tipice a moleculei lor; aceasta fiind formată dintr-o grupare hidrofilă și una hidrofobă, posedă proprietatea de a fi superficial activă. Cei mai importanți reprezentanți ai clasei de compuși anioni activi sunt: alchilsulfatul de sodiu, alchilsulfonatul de sodiu, alchil-aril-sulfonatul de sodiu.

Apele uzate evacuate în urma procesului de fabricație nu rezultă decât de la spălarea instalațiilor. Tot ca ape uzate industriale, pot fi considerate apele provenite de la diferite tipuri de spălătorii (de rufe, de vagoane și cisterne de cale ferată, de ambalaje etc.).

4. Fabricarea substanțelor explozive

Prin exploziv se înțelege o substanță sau un sistem de substanțe capabile să degaje căldură și un volum mare de gaze (să detoneze) în urma unei transformări chimice bruște. Substanțele cele mai importante care au aceste proprietăți sunt: pulberea neagră, esteri ai acidului azotic din care face parte nitroglicerina, nitroceluloza, nitropentaeritrită, derivați aromatici etc.

Apele uzate cuprind acizi minerali, suspensii de nitroceluloză, nitroesteri, acid picric etc.

2.1.3.2. Ape uzate provenite de la industrializarea lemnului, stufului și paielor

Industrializarea lemnului în vederea măririi valorilor produselor obținute la tona de materii prime, se poate face fie prin utilizarea lui

pentru producția de celuloză, hârtie și fibre artificiale de vâscoză, fie prin fabricarea de plăci fibrolemnoase (PFL), placaje și plăci aglomerate de lemn (PAL), utilizate pentru producția de mobilă și în industria construcțiilor.

La fabricarea anumitor sorturi de hârtie se utilizează celuloza rezultată din defibrilarea mecanică a lemnului, procesul tehnologic cuprinzând mai multe etape: obținerea din pastă mecanică albă a hârtiei rezistentă dar puțin flexibilă, obținerea de pastă mecanică brună folosită la fabricarea cartoanelor, procese în urma cărora rezultă ape uzate folosite la spălarea agregatelor.

În cazul celulozei obținute tot din lemn prin fierbere specială, se obțin ape uzate rezultate în urma condensării vaporilor, soluții uzate de fierbere și ape de spălare a celulozei care conțin o parte organică ce se compune din lignină (greu oxidabilă) și polizaharide (ușor oxidabile). Alături de acestea, apele mai conțin hidrogen sulfurat format prin descompunerea anaerobă a materiilor organice și a unor compuși organici cu sulf rezultați din procesul de fierbere.

2.1.3.3. Ape uzate provenite din industria petrolului

Acestea provin de la extracția petrolului și de la rafinării. Caracteristica acestor ape este conținutul lor în țiței sau produse petroliere. Cele mai mari cantități provin din rafinăriile de petrol unde se folosesc cantități importante de apă în procesul tehnologic.

A. Extracția petrolului

Țițeiul se extrage din sol prin intermediul sondelor executate cu sistemul umed. Odată cu țițeiul se aduc la suprafață ape de zăcământ puternic mineralizate – sărate – și gaze. Gazele „bogate”, separate sunt dirijate la instalația de dezbenzinare (sau degazolinizare). Separarea țițeiului de apa de zăcământ și de sărurile dizolvate conținute de aceasta, operație cunoscută sub numele de deshidratare și respectiv desalinizare se realizează în parcul central de tratare și de depozitare a țițeiului. Metodele de deshidratare și de desalinizare se pot face prin două căi: fizică și chimică. În urma acestor procese rezultă apa de zăcământ care are o compoziție foarte variată determinată atât de factorii genetici, cât și de natura zăcămintelor pe care le străbat în drumul lor spre suprafața solului. În compoziția apelor de zăcământ intră săruri de Na, K, Mg, Ca și Fe. În cantități mici se găsesc și săruri ale metalelor alcalino-pământoase al căror conținut este în raport invers cu conținutul de carbonați și bicarbonați. În afară de substanțele minerale enumerate, apele de zăcământ mai pot

conține în soluție CO_2 și în unele cazuri cantități mici de SH_2 , alături de hidrocarburi ușoare și acizi naftenici.

O a doua categorie de ape uzate este reprezentată de apa provenită din decantarea noroiului de foraj, precum și din apa rezultată de la curățirea rezervoarelor de țiței.

Ultima categorie este reprezentată de apele provenite de la purjarea instalațiilor de recircularea apei, acestea având un debit mic.

Dacă aceste tipuri de apă nu ar fi epurate și ar fi deversate direct în emisar, acestea pot avea acțiune dăunătoare, atât asupra ecosistemelor acvatice, cât și asupra uzinelor termoelectrice etc.

B. Apele uzate de la industria prelucrătoare de petrol

1. Rafinăriile de petrol

În ultimii ani, folosirea derivatelor petroliere nu s-a limitat numai la scopuri energetice ci a căpătat o mare pondere în industria chimică, producția mondială de țiței crescând în mod corespunzător.

În acest sens, schemele tehnologice ale rafinăriilor pot avea mai multe variante, după materiile prime prelucrate, precum și după calitățile și cantitățile de produse comerciale stabilite. În urma acestor procese de producție rezultă ape tehnologice bogate în produse petroliere libere (plutitoare), produse petroliere semisolubile, emulsii de tipul apă-ulei, emulsii stabilizate cu ajutorul substanțelor superficial active, hidrocarburi legate chimic și hidrocarburi absorbite pe substanțele de suspensie.

Astfel, se regăsesc într-un conținut mare, clorura de sodiu cantități mici de fenoli și sulfuri, acid sulfuric uzat și ape de spălare alcaline.

2. Industria petrochimică

Este greu de stabilit o limită între industria petrochimică și industria organică de sinteză, acestea practic confundându-se.

Se consideră ca produse petrochimice, substanțele la care materia primă de bază este formată din derivate provenite de la distilarea țițeiului sau din gazele naturale, astfel încât industria petrochimică formează 60% din producția de cauciuc sintetic și fibre sintetice. O altă ramură a acestei industrii o reprezintă sinteza detergenților, problemă care a fost tratată în subcapitolul anterior.

În urma proceselor tehnologice rezultă hidrocarburi alifatiche și aromatice, hidrocarburi clorurate, alcoolii, esterii, aldehide și acizi organici.

2.1.3.4. Ape uzate provenite din industria textilă

Industria textilă include o serie de ramuri cu sectoare diferențiate prin materia primă care se prelucurează, respectiv în: cânepă, bumbac, lână, mătase naturală și vegetală, fibre sintetice.

A. Prelucrarea fibrelor vegetale (bumbac, în și cânepa)

Procese tehnologice constau în spălare, filatură, țesătorie, albire, vopsire, înclieiere, mercerizare, imprimare, apretare etc.

În urma proceselor tehnologice, în apele uzate sunt deversati următorii poluanți: amoniac, hidrogen sulfurat, compuși fenolici, crom și detergenți etc.

B. Prelucrarea fibrelor animale (lână, mătase)

Aceasta se execută în aceeași întreprindere cuprinzând mai multe faze: spălarea, sortarea, curățirea de impurități, clătirea, prelucrarea prin filare și țesutul. În urma tuturor acestor procedee rezultă grăsimi, diverse impurități (nisip, bălegar, scaieți, praf), uleiuri minerale sulfonate, săpunuri, fibre de lână, precum și bacterii.

Materia primă în întreprinderile care produc mătasea naturală o constituie gogoșile viermilor de mătase. Procesul tehnologic de prelucrare constă în omorârea nimfelor, uscarea gogoșilor; după aceea acestea sunt trimise la filaturi, urmând în continuare fluxul clasic în industria textilă, respectiv țeserea și finisarea.

Pentru fabricarea mătăsii artificiale se utilizează drept materie primă celuloza care este transformată în mătase artificială prin procedeul vâscoză.

Apele uzate rezultate în urma acestor prelucrări conțin substanțe organice, hidrogen sulfurat, perhidrol, resturi de coloranți.

C. Prelucrarea fibrelor sintetice

Fibrele sintetice sunt produse obținute prin polimerizarea sau prin condensarea hidrocarburilor și a altor substanțe organice. Predomină în special fibrele sintetice de tipul poliamidic, polinitrilacrilic și poliesteric. Procesele tehnologice care conduc la formarea acestor fibre sintetice, precum și modul în care rezultă apele uzate și caracteristicile acestora au fost prezentate anterior. Aceste fibre sunt prelucrate în amestec cu bumbac, lână sau mătase.

2.1.3.5. Apele uzate din industria pielăriei

Industria pielăriei are în primul rând drept scop pregătirea materiei prime, respectiv a pielii, operație ce se realizează în cadrul sectorului de tăbăcărie și apoi prelucrarea acestei materii prime pentru a fi transformată în produs finit, operație cu care se ocupă sectorul prelucrător.

Procese tehnologice din cadrul industriei pielăriei le vom prezenta, schematic, după cum urmează: după jupuire și răcire pielea este supusă unui proces de conservare prin care se urmărește nu atât distrugerea bacteriilor cât frânarea dezvoltării lor. După conservare intră în procesul

de fabricație, care poartă numele de tăbăcire. În funcție de procesul de prelucrare, pielea poate fi folosită astfel:

- prelucrată mineral - se utilizează pentru fețele de încălțăminte;
- prelucrată vegetal - pentru confecționarea tălpilor;
- prelucrată foarte fin - pentru mânuși;
- argăsită - pentru blănuri.

Accasta este una dintre industriile mari poluatoare, a căror ape uzate evacuate trebuie tratate foarte bine prin procesul de epurare. În urma proceselor tehnologice la care participă o serie de reactivi, pielea ajunge la categoriile menționate mai sus. Dintre reactivi se utilizează hidroxizi, sulfuri, substanțe aminice, acide sau reducătoare, utilizându-se drept componente biologice fermenți.

Apele uzate rezultate din procedeele de tăbăcire, mai sus menționate, conțin în general substanțe folosite în cadrul operațiilor respective, și anume:

- substanțe organice putrescibile (bucăți de piele, fibre de piele, gelatină);
- suspensii organice neputrescibile (bucăți de piele tăbăcită sau vopsită);
- suspensii industriale (hidroxid de calciu, sulfură de calciu, carbonat de calciu, nisip);
- substanțe chimice dizolvate;
- substanțe organice în soluție (substanțe albuminoide, săruri de acizi organici, detergenți);
- substanțe flotant (păr, grăsimi).

Alături de acestea mai rezultă și substanțe toxice: hidrogen sulfurat, sulfură de sodiu, compuși de crom etc.

2.1.3.6. Ape uzate din industria alimentară

Industria alimentară cuprinde fabricile a căror producție principală sunt produsele comestibile, pentru consumul uman sau animal. Apele uzate pot proveni din diferite sectoare de produse alimentare, și anume: industria cărnii, prelucrarea peștelui, fabricarea conservelor de fructe și legume, fabricarea băuturilor nealcoolice și a siropurilor, fabricarea uleiurilor vegetale și a margarinei, fabricarea amidonului și a glucozei, colectarea și industrializarea laptelui, fabricarea produselor de fermentație (malț, bere, alcool, drojdii, antibiotice), fabricarea zahărului din sfeclă și prelucrarea deșeurilor animale și vegetale.

În general, procesele tehnologice pentru fabricarea produselor alimentare constau în următoarele faze: spălarea materiei prime,

îndepărtarea părților necomestibile, prepararea produselor alimentare propriu-zise și ambalarea produsului finit.

A. Apele rezultate din prelucrarea produselor de origine animală

1. Industria cărnii

Apele uzate din industria cărnii provin de la țarcurile de vite, grajduri, abatoare și secții de prelucrare a cărnii și subproduselor. Acestea conțin: excremente animale, material fibros (fân), furaje și nisip. La abatoare, succesiunea operațiilor tehnologice este următoarea: sacrificarea, jupuirea de piei și de blană a vitelor, a vițelilor și a oilor, opărire porcilor și răzuirea părului, scoaterea măruntaielor, curățarea, spălarea, uscarea și expunerea pentru răcire, sărarea pieilor și depozitarea până la expedierea lor la tăbăcării sau blănării.

Cantitățile de ape evacuate de la abatoare sunt mai mici decât de la combinatele de carne. Acestea conțin fragmente de carne, sânge, grăsime, urină, excremente, resturi de furaje și cantități mici de paie și păr. Compoziția apelor uzate este asemănătoare cu cea a apelor menajere, însă sunt mult mai concentrate și conțin aproape numai substanțe organice, atât în suspensie cât și în soluție.

2. Industria prelucrării peștelui

Aceasta cuprinde pescăriile de mare și de țarm, întreprinderile care fabrică conserve, fileuri, marinată și afumături de pește, precum și făină și ulei de pește. O parte din apele impurificate rezultă imediat după descărcarea peștelui din compartimentele de depozitare, a navelor de pescuit, și conțin sare, solzi, sânge, ulei, substanțe proteice.

Conservele de pește se prepară atât simplu, cât și în amestecuri cu diferite legume; de aceea în funcție de sorturile de conserve fabricate vor rezulta ape uzate de la prelucrarea peștelui sau de la prelucrarea legumelor.

Aceste ape sunt încărcate cu solzi de pește, fragmente din pielea peștelui, aripioare. Rezultă în continuare reziduuri, respectiv intestine, capete, oase, unele fiind recuperate și livrate fabricilor de făină de pește. Toate acestea încarcă apele uzate, care au o tendință accentuată de fermentare.

În cazul în care peștele este direcționat către afumători sau fabricile de conserve, apele rezultate conțin resturi de pește, grăsimi, substanțe albuminoide, acid acetic, detergenți și sosuri.

3. Colectarea și industrializarea laptelui

În operațiile de prelucrare a laptelui și a produselor derivate, apa este folosită pentru spălarea recipientelor, a instalațiilor și a încăperilor, pentru spălarea untului și a unor brânzeturi, precum și pentru răcirea produselor

și a schimbătoarelor de căldură de la instalațiile frigorifice sau de la cele de evaporare.

Apele uzate evacuate de la prelucrarea laptelui constau din:

- produse brute sau prelucrate alterate (înghețate, fermentate etc.) care nu sunt valorificate;
- produse secundare nevalorificate (zară de unt, lapte smântânit, zer);
- scurgeri sau deversări de produse datorate exploataării neatențe;
- ape de spălare și de clătire a bidoanelor, cisternelor, sticlelor, borcanelor și utilajelor;
- ape de spălare a pardoselilor;
- ape de condens și condensate de la instalațiile de evaporare în vid;
- ape de la răcitoare, instalații frigorifice și cazane de aburi.

B. Ape uzate rezultate de la prelucrarea produselor de origine vegetală

1. Fabricarea conservelor de fructe și legume

În general, fabricile de conserve, de fructe și legume au o activitate intensă sezonieră, campania desfășurându-se din lunile mai și până în octombrie. În restul anului, aceste fabrici produc unele semifabricate, sau își schimbă profilul. Deoarece legumele și fructele se degradează repede, necesită condiții de ambalare speciale și o utilizare rapidă după recoltare.

În funcție de materia primă folosită și de tehnologie, apele uzate rezultă de la spălarea fructelor și a legumelor crude, cu ocazia operațiilor de decojire și tăiere, de la fierbere și sterilizare, răcirea borcanelor sau a cutiilor de conserve, spălarea instalațiilor și a spațiilor de producție etc.

Aceste ape conțin impurități predominante în substanțe organice, cantități relativ scăzute de azot și fosfor, compuși toxici fiind absenți.

2. Fabricarea băuturilor răcoritoare (nealcoolice)

Termenul de „băuturi răcoritoare” se referă la băuturile nealcoolice care sunt în general îndulcite, aromate, colorate, acidulate, care conțin uneori substanțe minerale și sunt saturate artificial cu dioxid de carbon. Materiile prime din care se fabrică majoritatea băuturilor răcoritoare sunt: apă, zahăr, dioxid de carbon, acizi, arome, coloranți și săruri.

Sursa cea mai importantă de ape uzate rezultate în urma acestor procese o constituie spălarea sticlelor, a fructelor, a utilajelor și a pardoselilor. Apele au un caracter slab acid, cu miros aromatic și un conținut variabil de suspensii.

3. Fabricarea uleiurilor vegetale și a margarinei

Procesele tehnologice de extracție a uleiului pentru scopuri alimentare prezintă mai multe faze, în funcție de calitatea acestuia

rezultând o serie de ape uzate ce conțin uleiuri, emulsii de grăsimi impure, materii organice azotoase etc.

În cazul fabricării margarinei din uleiuri vegetale hidrogenate sau printr-un amestec de grăsimi vegetale și animale hidrogenate prin emulsionare cu lapte degresat artificial, pot rezulta ape uzate cu un conținut ridicat de grăsimi.

4. Fabricarea amidonului și a glucozei

Amidonul se fabrică din două grupe principale de produse vegetale, și anume:

- din tuberculi sau rădăcini: cartofi, rădăcini de manioc sau de tapioca;

- din semințe, în special de cereale: porumb, grâu, orez, secară și orz. Se mai poate fabrica și din castane sau din pulpa palmierului sago.

La noi în țară, materiile prime sunt cartofii și porumbul.

Producerea amidonului din cartofi urmărește separarea prin mijloace mecanice a amidonului din tuberculii de cartofi.

În procesul tehnologic de obținere a amidonului sunt folosite cantități mari de apă, sursa cea mai importantă de poluare fiind apa proteică, care contribuie cu circa 52% la cantitatea de impurități evacuate, conținând o cantitate mare de substanțe organice solubile și insolubile, ușor fermentescibile, cât și o mică parte de săruri organice (potasiu și fosfor).

Amidonul din porumb se extrage printr-un proces tehnologic constând în înmuierea porumbului, sitare, flotare și centrifugare care separă părțile componente ale bobului (germene, fibre, gluten și amidon).

Amidonul separat este purificat prin spălare pentru a-l elibera de substanțele solubile, apoi este uscat. Apa de spălare a amidonului este singura apă de spălare introdusă în procesul de fabricare a amidonului, iar apa de la înmuierea porumbului este singurul lichid evacuat.

5. Fabricarea zahărului din sfeclă

La noi în țară zahărul se fabrică numai din sfecla de zahăr. Principalele operații care intervin în fabricarea zahărului din sfeclă sunt: transportul și spălarea sfeclei, difuzia, purificarea, evaporarea, fierberea și separarea cristalelor.

În urma acestui proces rezultă următoarele tipuri de ape uzate:

- de transport și de spălare a sfeclei;

- de la difuzia și presarea tăiețelilor;

- de condens și barometrice;

- surse din nămolurile formate la purificarea zemii și la spălarea fibrelor și a pânzelor filtrante;

- reziduuri de la prelucrarea melasei;
- de spălare a bioxidului de carbon și de răcire a agregatelor;
- de la regenerarea schimbătorilor de ioni utilizați la purificarea zemurilor;
- menajere.

În general, aceste ape sunt bogate în material pământos, materii minerale insolubile, substanțe organice dizolvate sau în dispersie coloidală, substanțe proteice și alte combinații cu azot, pentozan, acid oxalic, pectină și săruri minerale.

Materialele insolubile se găsesc în concentrații relativ mari și constau în majoritate din fragmente de pulpă de sfeclă.

C. Ape uzate de la fabricarea produselor de fermentație

Industria fermentativă sunt acelea în care se utilizează acțiunea microorganismelor (drojdii, mucegaiuri, bacterii) pentru obținerea unui produs. Acțiunea microorganismelor constă dintr-un lanț de procese biochimice în cursul cărora are loc solubilizarea unor hidrați de carbon și proteine din materia primă și utilizarea lor pentru sinteza unor noi produși.

Procesele de fermentație folosite la scară industrială sunt foarte numeroase. Dintre acestea se poate menționa: fabricarea berii, producerea vinurilor, fabricarea rachiurilor și a spirtului, fabricarea drojdiei de panificație și a drojdiilor furajere, fabricarea unor acizi organici (citric, acetic), fabricarea unor dizolvanți (acetonă, butanol), fabricarea brânzeturilor, conservarea unor produse de carne, fabricarea antibioticelor, topitul inului și al cânepii etc.

În continuare sunt tratate procesele de fermentație aplicate hidraților de carbon.

1. Fabricarea malțului

Malțul se fabrică mai ales din orz. Orzul este curățat de impurități prin cernere și desprăfuire, cu aer, apoi prin spălare cu apă. Praful antrenat pneumatic este reținut de asemenea prin spălare cu apă. Orzul curățat este muiat prin scufundare în apă; în această operație boabele preiau cam 40-50% apă față de greutatea lor. Boabele muiate, așezate pe suprafețe fixe sau mobile, bine aerate, încolțesc (germinează); cu acest prilej, în bob se formează enzime (diastaze sau amilaze) capabile să transforme (să hidrolizeze) amidonul în monozaharide (maltoză) și dextrine. Procesul continuă, fiind utilizat de fabricile de bere – malț scurt, și pentru fabricile de spirt – malț lung.

În cursul fabricării malțului, cea mai mare cantitate de apă uzată și cel mai mare aport de impurități se evacuează din operația de înmuiere. Aceste ape conțin substanțe dizolvate (zaharuri, gume, proteine, săruri

minerale), cât și impurități insolubile (resturi de pământ, praf, grăunțe, coji).

2. Fabricarea berii

Berea se prepară prin fermentația alcoolică a extractului apos obținut din malț simplu sau amestecat cu cereale. Cerealele sunt măcinate și opărite sau fierte cu apă, după care se amestecă cu malț măcinat pentru transformarea amidonului în maltoză și dextrină. Extractul obținut este separat prin filtrare de resturile insolubile de malț și coji, formate mai ales din proteine și materiale fibroase. Extractul sau mustul de bere, la care se adaugă și apa de spălare a insolubilelor reținute pe filtre, se amestecă cu hamei și se fierbe pentru distrugerea diastazei și precipitarea proteinelor, precum și pentru extracția substanțelor cu gust amar din hamei. Resturile de hamei sunt reținute prin filtrare, iar mustul filtrat este limpezit prin decantare (separare de precipitate de proteine, tananți, resturi de hamei) și răcit, după care este însămânțat cu cultură de drojdie selecționată (după tipul de bere dorit) și lăsat să fermenteze în căzi. Drojdia formată în cursul fermentării este separată, spălată și filtrată. Apele uzate conțin impurități organice, reziduuri apoase concentrate etc.

3. Fabricarea alcoolilor de fermentație

Materiile prime pentru fabricarea alcoolilor prin fermentație, sunt produse bogate în hidrați de carbon, ca melasa de zahăr, cerealele și cartofii, fructele dulci și uneori și zerul din lapte.

Alcoolul etilic se obține prin fermentarea zaharurilor sub influența enzimelor produse de drojdie (*Saccharomyces cerevisiae*). Din aceleași materii prime se poate obține butanol și acetona, dacă fermentația este realizată cu *Clostridium acetobutylicum*. Alcoolul se poate obține și prin fermentarea leșiilor sulfite de la fabricarea celulozei, bogate în monozaharide formate prin hidroliza lemnului din apele de la fabricarea plăcilor fibrolemnnoase și din hidrolizatele anume obținute prin tratarea lemnului cu acizi.

În cazul când hidrații de carbon din materia primă sunt polizaharide (amidon din cereale, lemn), acestea sunt hidrolizate în prealabil în dizaharide sau monozaharide, cu ajutorul preparatelor enzimactice (malț) sau al acizilor minerali. Soluția de zaharuri este fermentată la alcool cu ajutorul drojdiei. Soluția de alcool obținută, cu o concentrație până la 7% capătă utilizare ca atare în cazul vinurilor sau este distilată pentru concentrarea alcoolului la fabricarea rachiurilor și a spiritului.

Cantitatea și caracterul apelor uzate formate la fabricarea prin fermentare a produselor alcoolice depinde în foarte mare măsură de felul

materiei prime, de produsul fabricat și de utilajul și tehnologia de producție.

În general, componenții din apele uzate constau din resturi de materie primă și substanțe formate în timpul fermentației, cum ar fi: borhot provenit din distilarea vinului, distilierii de fructe, distilarea spiritului din cartofi, borhoturi de melasă etc.

4. Fabricarea drojdiilor

Procesul de obținere a drojdiilor este asemănător cu acela pentru producere a alcoolilor prin fermentație, inclusiv a berii; în primul caz, produsul urmărit este masa de drojdie pe materia primă, iar în al doilea, produsul activității drojdiilor, alcoolul.

Pentru fabricarea drojdiei pentru panificație, se folosește drept materie primă, mai ales melasa, care după diluare și îmbogățire cu săruri de amoniu și fosfați este sterilizată și apoi însămânțată cu o cultură de drojdie ce este lăsată să crească în condiții anaerobe în mai multe trepte; procesul este astfel condus încât să se formeze cât mai multă drojdie și alcool puțin (circa 1%). Drojdia formată este separată și spălată prin mai multe operații de centrifugare și filtrare. Cea mai mare parte a impurităților se evacuează cu apele de separare și spălare a drojdiei; la aceasta se adaugă apele de spălare a încăperilor și vaselor.

Drojdiile furajere se obțin în mod asemănător. În acest caz se folosesc drept materii prime, în afara melasei, diferite reziduuri concentrate, bogate în hidrați de carbon, cum sunt borhoturile de la fabricarea spiritului, leșiile sulfitice de la fabricarea celulozei, apele de la obținerea pastei pentru plăcile fibrolemnoase, hidrolizatele de lemn, zerul etc.; și în acest caz, apele uzate constau mai ales din lichidul obținut după separarea drojdiei.

Aceste ape, deși nu au o mare capacitate poluantă, au un conținut prea mic de substanțe organice cu valoare nutritivă, pentru ca recuperarea lor drept furaj, prin concentrare și uscare, să fie avantajoasă.

D. Apele uzate de la prelucrarea deșeurilor vegetale

La prelucrarea produselor animale și vegetale pentru diferite scopuri rezultă deșeuri sau produse secundare care sunt valorificate la rândul lor; cu acest prilej se formează ape uzate, impurificate, mai ales cu substanțe organice.

1. Fabricarea pectinei

Pectina sau materiile pectice sunt substanțe care au însușirea de a se îmbiba cu apă multă, formând geluri transparente sau peltele. Pectina este foarte răspândită în vegetale. Astfel, în unele fructe (mere, zmeură) și în

sfeclă, se găsesc pectine solubile, alături de pectine insolubile; acestea din urmă se pot solubiliza, de asemenea, la fierbere îndelungată cu apă acidulată.

Pectinele se folosesc mai ales în industria alimentară, la fabricarea marmeladelor, a jeleurilor, a bomboanelor, precum și în industria textilă. Pectinele se fabrică mai ales din resturi de mere și din tăiței de sfeclă epuizați.

În urma desfășurării proceselor tehnologice specifice fiecărui produs rezultă ape uzate care conțin materii prime, alcoolii etc.

O altă serie de ape uzate rezultă din prelucrarea părului, perilor și penelor; cadavrelor de animale; făinii de pește; cleiului de piele; cleiului de oase; gelatinei; săpunurilor.

2.1.3.7. Ape uzate din industria chimiei anorganice

Din punct de vedere al cantităților de produse fabricate, ramura chimiei anorganice ocupă primul loc în industria chimică. Volumul apelor consumate și evacuate este ridicat, reprezentând câteva zeci sau sute de metri cubi la tona de produs. Cea mai mare parte din apă este însă consumată pentru răcirea produselor intermediare și finite, astfel încât nu este impurificată și poate fi refolosită după răcire.

În continuare sunt prezentate apele uzate din industria acizilor minerali, a îngrășămintelor cu azot și fosfor, precum și cele de la fabricarea unor pigmenți minerali.

A. Ape uzate de la fabricarea acizilor și pigmenților minerali

1. Fabricarea acizilor minerali

Fabricarea acizilor minerali ocupă un loc foarte important în producția industriei chimice în ceea ce privește tonajul. La fabricarea acestor acizi se înregistrează consumuri mari de apă. Deși cea mai mare parte din apa consumată servește pentru răcire și deci poate fi recirculată, de la fabricarea acizilor minerali se evacuează și ape impurificate cu săruri și acizi, provenite mai ales de la spălarea utilajelor și a halelor de fabricație.

Principalii acizi minerali produși în industria chimică sunt: acizii sulfuric, clorhidric și azotic.

a. *Acidul sulfuric* folosit în cantități mari la fabricarea îngrășămintelor (superfosfați, sulfați de amoniu), a coloranților, a explozivilor etc. se obține prin oxidarea dioxidului de sulf la trioxid de sulf, urmată de dizolvarea acestuia din urmă în apă. În prezent, acidul sulfuric se fabrică aproape exclusiv prin procedeul de contact, în care

oxidarea bioxidului de sulf se realizează în prezența catalizatorilor de platină.

Apele uzate impurificate rezultă din spălarea filtrelor uscate cu acid sulfuric diluat, acestea antrenând impurități decantate și evacuate sub formă de nămol. Se mai evacuează ape de spălare periodică a instalațiilor și a încăperilor.

Haldele de cenușă care rezultă de la prăjirea piritelor constituie de asemenea o posibilă sursă de impurificare a apei. La contactul cenușilor cu apa din precipitații și cu aerul atmosferic se formează acid sulfuric liber și sulfați metalici care pot fi antrenați fie în pânza freatică, fie în apele de suprafață.

b. Acidul azotic se obține prin oxidarea amoniacului cu oxigen din aer în prezența catalizatorilor. Prin absorbția în apă a oxizilor de azot formați rezultă o soluție apoasă de acid azotic. Singurele ape impurificate evacuate sunt cele de spălare a utilajelor și a pardoselilor.

c. Acidul clorhidric poate fi obținut prin mai multe procedee, cum ar fi:

- sinteză directă din hidrogen și clor;
- tratarea clorurii de sodiu cu acid sulfuric;
- clorurarea combinațiilor organice.

Prin aceste procedee se formează în prima fază acidul clorhidric gazos care este absorbit de apă. Indiferent de procedeul utilizat, cantitatea de ape uzate este mică, iar încărcarea cu impurități scăzută.

2. Fabricarea pigmentilor minerali

Oxidul galben de fier se obține prin oxidarea fierului metalic cu aer în prezența suflatului feros. Apele uzate sunt impurificate cu sulfați sau cloruri de calciu sau sodiu în funcție de materiile prime și neutralizării utilizați.

Albastrul de Berlin rezultă prin reacția dintre ferocianura de potasiu și sulfatul feros urmată de oxidarea cu clorat de potasiu a ferocianurii feroase formate la ferocianură ferică, cunoscută sub numele de „Albastru de Berlin”. Impurificarea apei se datorează ionilor de ferocianură și suspensiilor.

Verdele de crom rezultă din calcinarea bicromatului de potasiu cu acid boric, urmată de fierberea cu apă. Apele uzate rezultate conțin borați. Galbenul de crom se fabrică prin amestecarea soluțiilor de bicromat de potasiu și acetat de plumb. Apele uzate sunt impurificate cu acetat de potasiu și urme de crom hexavalent.

B. Ape uzate de la fabricarea produselor clorosodice

1. Fabricarea carbonatului de sodiu

În procesul amoniacal, carbonatul de sodiu se obține prin tratarea soluțiilor concentrate de clorură de sodiu cu amoniac și bioxid de carbon. Din procesul de fabricație rezultă următoarele categorii de ape uzate: nămoluri separate la purificare, ape de spălare a bioxidului de carbon, leșii rămase după recuperarea amoniacului, nămoluri de carbonat de calciu etc.

2. Fabricarea hidroxidului de sodiu prin electroliză

Prin electroliza soluțiilor apoase de clorură de sodiu se obține o soluție de hidroxid de sodiu și clor gazos. Soluția de hidroxid este concentrată prin evaporare pentru obținerea hidroxidului de sodiu solid. Clorul este lichefiat.

Apa uzată conține resturi de hidroxid de sodiu și impurități, putând fi evacuată în emisare după o simplă epurare mecanică.

C. Ape uzate de la fabricarea îngrășămintelor minerale

1. Fabricarea îngrășămintelor cu azot

Produsul de bază pentru fabricarea îngrășămintelor cu azot îl constituie amoniacul, din care se obține acidul azotic, ureea și azotatul de amoniu. Amoniul se produce prin sinteză la temperatură și presiune ridicate, în prezența catalizatorilor dintr-un amestec format dintr-o parte azot și trei părți hidrogen.

Singurele ape impurificate sunt cele de la spălarea instalațiilor și a haelor de fabricație, precum și leșiile alcaline epuizate de la spălarea finală a bioxidului de carbon din gazul de sinteză.

Drept ape impure de la fabricarea azotatului de amoniu și a ureei sunt considerate atât apele care rezultă în urma condensului de la instalațiile de evaporare (impurificat cu amoniac liber și săruri de amoniu), cât și apele de spălare a instalațiilor.

Dintre poluanții evacuați în urma procesului tehnologic enumerăm: amoniacul, hidroxidul de sodiu, cuprul.

Amoniacul constituie principala impuritate din apele uzate de la fabricarea îngrășămintelor cu azot, care au efecte vătămătoare asupra faunei și florei din emisar. Efectele toxice se datorează amoniacului liber, ionul de amoniu fiind inofensiv.

2. Fabricarea îngrășămintelor cu fosfor

Superfosfatul de calciu este cel mai răspândit îngrășământ cu fosfor și se obține prin descompunerea cu acid sulfuric a fosfaților naturali, cum sunt apatitele și fosforitele. Gazele cu un conținut de acid fluosilicic degajate din reacția acidului sulfuric cu apatita sunt absorbite în apă. Acidul fluosilicic este reținut în apă în proporție de până la 99%. Prin

tratarea acestei soluții cu clorură de sodiu rezultă fluosilicat de sodiu insolubil, care se separă prin centrifugare. Soluția rămasă, cu un conținut de 3-4 % acid clorhidric, 2% clorură de sodiu și cca. 0,15% fluosilicat de sodiu, reprezintă principala apă uzată de la fabricarea superfosfatului. La aceasta se mai adaugă apa folosită pentru reținerea prafului degajat la măcinarea superfosfatului.

2.1.3.8. Ape uzate din industria minieră

A. Ape uzate de la extracția și prelucrarea cărbunilor

1. Ape de mină

La extracția cărbunelui, indiferent dacă straturile de cărbune se găsesc la adâncimi mai mari sau mai mici în galeriile de mină, se adună apă subterană provenită din straturile acvifere. Pentru menținerea minei în stare de exploatare, apele trebuie drenate și pompate în exterior.

Cantitatea și calitatea apelor de mină sunt legate de proprietățile geologice ale straturilor exploatate. Apele de la minele de huiă sunt, de cele mai multe ori, limpezi și curate astfel că pot fi evacuate direct în emisar. În unele cazuri, apele de mină pot avea un caracter acid, fie prin prezența acidului sulfuric liber, fie prin descompunerea sărurilor de fier, alteleori pot fi impurificate cu materii în suspensie (argilă sau particule de cărbune).

Pe lângă impurificarea cu materie în suspensie, apa conține și o serie de substanțe dizolvate provenite din spălarea straturilor prin care au fost circulat apele de infiltrație acumulate în galerii. Astfel, apele de mină pot fi impurificate cu cloruri de sodiu, calciu, magneziu, sulfat de fier și în cazuri mult mai rare cu săruri de bariu și de stronțiu. Prezența unor straturi ce conțin pirită, conduce la formarea unor ape de mină cu conținut de săruri metalice (sulfat feros și feric, sulfat de nichel și magneziu, compuși de arsen).

Fierul, în apele de mină, provine din reacția apei și a oxigenului cu pirită, care se găsește asociată cu cărbunele. Caracteristicile fizico-chimice ale apelor de mină, depind în cea mai mare măsură de condițiile locale și variază de la o regiune la alta.

2. Apele uzate provenite de la umplerea hidraulică a galeriilor de mină

După terminarea exploatării minei (sau a unei galerii) asigurarea contra prăbușirii acesteia se face prin umplerea hidraulică cu nisip, steril sau alte materiale. Sunt rare cazurile când minele au la dispoziție nisip curat; de aceea, drept material de umplutură se folosește de cele mai multe ori sterilul de la prelucrarea cărbunilor. În cazul utilizării sterilului în

mină, se formează ape conținând multe impurități de natură minerală. Prin repomparea la suprafață a acestor ape se antrenează și o parte din materialul solid. Pentru recuperarea sterilului ce ar putea fi antrenat cu apele pompate la suprafață, se construiesc decantoare subterane unde materialul solid se depune cu ușurință și este reutilizat la umplere.

3. Ape uzate de la preparatiile de cărbuni

Procesele tehnologice utilizate în preparatiile de cărbune au drept scop pregătirea materialului brut extras din mină pentru utilizare, prin operații care urmăresc separarea cărbunelui de materialul steril (șist steril), precum și sortarea după granulometrie și după conținutul de cenușă a particulelor de cărbune.

În funcție de procedeele de sortare există mai multe tipuri de ape încărcate diferit (nămol, filtratul de la filtrele cu vid, argilă, praf de cărbune).

În cazul exploatărilor carbonifere de la Petrila și Lupeni, s-au pus în evidență în apele uzate fenoli, flotanoli etc.

B. Ape uzate de la extracția și prepararea minereurilor

1. Apele de mină

Prin executarea lucrărilor de construcție a unei mine (galerii, puțuri, suitori) și prin lucrările de excavare a minereului (abataje), se nasc goluri subterane; acestea, coborând sub nivelul hidrostatic al regiunii, drenează apele subterane existente.

La apele subterane se mai adaugă și cantități mici din apa introdusă de la suprafață pentru perforajul umed și pentru răcirea compresoarelor sau altor utilaje. Toate acestea formează apele de mină.

Numai în rare cazuri, când lucrările miniere sunt situate deasupra nivelului hidrostatic și într-o regiune cu climat arid nu apar ape de mină; în toate celelalte cazuri, odată cu crearea minei apar și apele de mină.

În scopul evacuării lor, apele de mină sunt colectate în bazine și prin pompare sunt evacuate la zi pe căile de legătură a minei cu suprafața (galerii, puțuri).

Enumerăm în continuare câteva caracteristici ale acestor ape:

- *debitul* este în strânsă legătură cu debitul apelor de infiltrație și variază în timpul anului în funcție de volumul precipitațiilor;
- *turbiditatea* este una din caracteristicile importante datorită substanțelor în suspensie (argilă, nisip);
- *temperatura* este de asemenea variabilă cu adâncimea;
- *compoziția chimică* este foarte variabilă în funcție de natura și caracteristicile zăcămintelor, de fenomenele de dezagregare,

descompunere, dizolvare, depunere în condițiile climatului și locului considerat;

Apele de mină sunt ape nocive datorită proprietăților mai sus amintite, îndeosebi prin turbiditate, pH acid, săruri ale unor metale grele și uneori bacterii patogene.

2. Apele uzate de la prelucrarea minereurilor

Industria minieră prin ramura de preparare a minereurilor, consumă cantități importante de apă, datorită faptului că majoritatea proceselor tehnologice de concentrare a substanțelor minerale utile se realizează în mediu umed.

Raportul solid/lichid pentru diferitele procedee umede de preparare variază între limite foarte largi (de la 1/3 la 1/20 și uneori chiar mai mult) și, ținând seama că anual se prelucrează la noi mai multe milioane de tone de minereuri prin diverse procedee umede, cantitățile de apă rezultată din uzinele de preparare reprezintă zeci de milioane de metri cubi.

Minereurile pot fi: neferoase – prelucrându-se în vederea obținerii concentratelor metalifere (cu Pb, Zn, Cu, Fe) –, în urma cărora rezultă ape uzate bogate în fenoli, săruri de metale grele, xantați, dithiofosfați, ioni CN sub formă de cianuri simple sau complexe în cantitate redusă; auroargintifere – se prelucrează prin metode de concentrare diferite, după modul de prezentare a aurului –, în urma cărora rezultă ioni de CN sub formă de cianuri simple sau complexe (în cantitate mare), metale grele (sulfați solubili), arsen, mercur metalic fin dispersat; minereuri nemetalifere – se prelucrează prin metoda flotației –, dintre acestea fac parte nisipurile caolinoase, bauxita etc., care sunt îmbogățite sau îmbogățite prin operații de simplă spălare, din care rezultă totuși ape uzate cu suspensii, cel mai adesea de natură coloidală.

2.1.3.9. Ape uzate din industria siderurgică și metalurgică

A. Ape uzate de la cocsificarea și semicocsificarea cărbunilor

1. Cocsificarea (carbonizarea cărbunilor)

Reprezintă procesul de fabricare a cocsului prin descompunerea termică a cărbunelui, în absența aerului, la temperaturi de 1000-1400°C. Deși produsul principal al cocsificării este cocsul, din procesul tehnologic mai rezultă gaze de cocs, gudron și apă amoniacal-fenolică, subproduse foarte importante pentru industria chimică organică.

Deoarece atât cocsul cât și gazul de cocserie (epurat) se pot consuma integral în cadrul unui combinat siderurgic, uzinele de fabricare a cocsului fac parte de obicei din cadrul acestor combinate, deși prin prelucrarea ulterioară a gudronului și a apei amoniacal-fenolice și prin absorbție din

gaz a produșilor conținuți (amoniac, benzen, hidrogen sulfurat etc.) se obțin o gamă de produse finite sau subproduse folosite în industria chimică organică de sinteză.

Apele uzate (impurificate) din uzinele cocschimice reprezintă o grupă importantă de ape impurificate din cadrul combinatelor siderurgice, nu atât ca debit cât mai ales prin substanțele toxice care le conțin (amoniac, fenoli, cianuri, sulfocianuri etc.), de aceea trebuie acordată toată atenția studierii provenienței cât și epurării lor.

2. Semicocsificarea cărbunilor

Semicocsificarea sau semicarbonizarea reprezintă procesul de degazare pirogenetică a cărbunilor până la 500-600°C. Această operație mai este cunoscută și sub denumirea de distilare la temperatură joasă sau chiar de distilare primară deoarece s-a presupus că produsele de degazare la temperatură joasă s-ar degaja în forma inițială fără pirogenări ulterioare. Produsele rezultate din semicarbonizare sunt: semicocs, gudroane, gaze și apă. În țările lipsite de țiței semicocsificarea poate avea drept scop principal producerea derivatelor lichide – gudroane – în vederea fabricării unor substituenți ai derivatelor de țiței; în alte țări se urmărește fie înnobilarea cărbunilor prin producerea unui cărbune de calitate superioară din cărbuni de calitate inferioară, fie producerea unui combustibil casnic care să nu producă fum, sau un material care să servească drept degresant al uilelor de gaz destinate fabricării de cocs siderurgic.

Cantitatea și constituția chimică a produselor de pirogenare depinde de: specia de cărbuni, consecința materialului genetic; vârsta cărbunilor; turbă; lignit; cărbune brun; uilă; condiții de tratament termic: temperatură, abur și durata de pirogenare; încălzire directă sau indirectă și presiune.

Apele de la semicarbonizare provin din umiditatea cărbunelui și apa formată chimic prin unirea oxigenului și hidrogenului din constituția cărbunelui, așa numita apă pirogenetică. Cantitatea de apă pirogenetică este cu atât mai mare, cu cât cărbunele este mai tânăr.

Apele de la semicarbonizare conțin compuși de sulf, fenoli și urme de amoniac. Cantitatea de amoniac crește cu cât temperatura de semicarbonizare devine mai mare; la temperaturi mai joase este ceva mai accentuată pentru cărbunii mai bătrâni. Componentii din apele de semicarbonizare variază astfel: amoniac 2-7 g/l, fenoli 4-15 g/l, acizi 2-18 g/l și compuși de sulf 6,7-7,6 g/l.

B. Apele uzate de la fabricile de aglomerare furnale și oțelării

Procesul de fabricare a fontei și oțelului cuprinde, într-o variantă largă aplicată în țara noastră: fabricile de aglomerare a minereurilor de

fier, furnalele cu instalații de epurare a gazului de furnal și alte secții anexe, precum și oțelăriile.

În fiecare din aceste sectoare rezultă ape uzate impurificate, în principal cu praf de minereu de fier, fondanți (var, praf de cocs, minerale inerte, SiO_2 , și unele substanțe toxice dizolvate, ca fenoli, cianuri etc.

1. Fabricile de aglomerare

Aglomerarea minereului măcinat amestecat cu cocs mărunț și cu var se face pe bandă, prin arderea cocsului, gazele fiind aspirate printr-un mare exhaustor. Gazele încărcate cu praf trec printr-o conductă colectoare în zigzag (în plan vertical), în care se reține praful grosier, și apoi prin instalația de epurare sunt evacuate în atmosferă printr-un coș înalt.

Analizele de ape uzate de la fabricile de aglomerare conțin materii în suspensie, fenoli.

2. Furnale

Din secția de fabricare a fontei rezultă ape uzate în principal de la epurarea gazului de furnal.

Fonta se fabrică în furnale în care minereul, cocsul și fondanții sunt supuși unor procese tehnologice.

Apele uzate evacuate în urma proceselor tehnologice conțin substanțe toxice dizolvate, fenoli, cianuri care depășesc limitele admise de STAS-ul în vigoare.

3. Oțelării

Oțelul se produce din fontă, fier vechi, minereu, fondanți și oxigen, în cuptoare, în convertizoare basculante simple sau cu insuflare de oxigen, în cuptoare electrice basculante sau în creuzete.

Apele uzate impurificate rezultă de la epurarea gazelor care antrenează din baia de oțel praf ce conține oxid de fier, de minereu, de fondanți și diferite gaze.

4. Laminoare și operațiile de finisare

Produsele laminate, finite sau semifabricate se obțin de obicei prin laminarea la cald a lingourilor, a bramelor sau a țagelilor încălzite în prealabil în cuptoare adânci sau cu propulsie.

În timpul încălzirii și manipulării blocurilor incandescente se formează la suprafața lor oxid de fier (țunder), care cade pe traseul blocului respectiv sau se îndepărtează cu jet de apă sub presiune. Produsul laminat se răcește uneori cu apă foarte multă (de exemplu, în cazul laminării la cald a benzii de tablă subțire), care pe lângă încălzire se încarcă și cu oxid de fier de multe ori foarte fin.

Sectorul de laminoare este cel mai mare consumator de apă din cadrul unui combinat siderurgic. Cantitatea apelor circulante în procesul de

laminare depinde de utilajele și procesele tehnologice folosite și de sortimentul laminat. În funcție de acestea, apele pot conține oxizi de fier, părți sterile, ulei, particule granulometrice mai mari sau mai mici de tunder (microni).

Operații de finisare. Piese metalice fabricate prin laminare ca profile tablă etc., au pe suprafața lor un strat de oxid care împiedică prelucrarea ulterioară. De asemenea, în timpul prelucrării mecanice, sau pentru protejarea suprafeței metalice, în timpul depozitării, piesele au pe suprafața lor un strat de ulei sau de grăsimi ce trebuie îndepărtat.

Aceste operații de îndepărtare a uleiurilor și grăsimilor de pe suprafața pieselor degresare – și îndepărtarea oxidului format în timpul laminării – decapare – se pot socoti drept operații de finisare, după laminare, constituind și operații pregătitoare pentru aplicarea tratamentelor de suprafață și a acoperirilor metalice.

Degresarea. Operațiile de degresare se bazează pe trei metode: termice, chimice (cu solvenți organici sau cu soluții alcaline) și electrochimice. Degresările termică și chimică în solvenți organici (benzină, benzol, petrol, tetratricloetilenă) nu produc ape uzate. Solvenții organici nu se evacuează în rețele de canalizare comune sau în emisari.

Pentru degresarea chimică cu soluții alcaline sau electrochimice se utilizează hidroxid de sodiu, ortofosfat, fosfați complecși, silicați, carbonați și detergenți sintetici. Degresarea chimică și electrochimică este urmată totdeauna de spălarea pieselor într-un curent de apă caldă de 60-90°C și apoi cu apă rece.

Apele de spălare, calde sau reci, suferă o impurificare cu alcali într-o concentrație foarte variabilă depinzând de forma pieselor degresate, de timpul de scurgere și de alți parametri tehnologici. Mai rar se utilizează pentru degresare soluții de cianuri (de sodiu sau potasiu). În acest caz apar probleme deosebite din punct de vedere al apelor uzate formate.

Decaparea. Piese fabricate prin laminare au pe suprafața lor un strat de oxid de fier care împiedică prelucrarea lor ulterioară și de aceea trebuie îndepărtat; în acest scop se folosesc metode: mecanice (șlefuire, polizare, frecare cu perii de oțel), chimice sau electrochimice (acizi sau săruri acide).

Operațiile mecanice pentru înlăturarea oxizilor sunt în general puțin utilizate și ele nu produc ape uzate.

Tratarea chimică și electrochimică cu acizi, reprezintă principala sursă de apă uzată; în acest scop se folosește acidul sulfuric, clorhidric sau un amestec din cei doi acizi. Se pot folosi de asemenea și acidul azotic, fosforic, fluorhidric sau amestecuri.

Decaparea electrochimică se poate face și cu săruri ale acizilor minerali (de exemplu sulfat feros).

Decaparea pieselor se poate face în instalații, cu băi de decapare funcționând în condiții statice, prin scufundarea pieselor în soluția respectivă, sau în băi cu mișcarea continuă a pieselor.

Apele de spălare cu evacuare continuă conțin soluții diluate de decapare. Compoziția acestor ape este legată de funcționarea băilor de decapare. Imediat după schimbarea soluțiilor din băile de decapare, apa de spălare va conține cantități mari de acid și o concentrație scăzută de săruri de fier, iar pe măsura utilizării băii de decapare, în apa de spălare va scădea concentrația acidului și va crește cea de sulfat feros. Acestea variind în funcție de felul pieselor ce se decapează.

C. Ape uzate din industria metalurgică prelucrătoare

1. Secțiile de acoperiri metalice și tratamente superficiale ale metalelor feroase

Procesul tehnologic în secțiile de acoperiri metalice și tratamente superficiale poate fi împărțit în două faze principale: operații pregătitoare și operații propriu-zise de acoperire și de tratament. Operațiile pregătitoare sunt degresarea și decaparea pieselor, operații similare cu cele prezentate anterior și care au drept scop finisarea pieselor laminate, efectuate în scopul prelucrării lor ulterioare.

Acoperirile metalice sunt cele mai des utilizate pentru metalele feroase sau zincarea, cadmierea, stanarea, plumbuirea și cuprarea, precum și acoperirea cu fier, cromarea dură etc. folosite în scopul refacerii dimensiunilor pieselor uzate sau greșit prelucrate. Se mai fac o serie de acoperiri în scopuri estetice ca nichelarea, cromarea, argintarea (în general, se aplică un strat subțire de metal).

Procesele tehnologice comportă oxidarea, fosfatarea, bonderizarea, colorarea și se realizează pe cale termică, electrochimică sau chimică.

În procesele de acoperiri metalice și tratamente superficiale pentru metalele feroase rezultă volume foarte mici de soluții uzate cu concentrație mare și debite mari de apă de spălare, cu o concentrație scăzută a impurificatorilor. Debitul și concentrația acestor două categorii de ape uzate, variază de la o întreprindere la alta, uneori chiar în cadrul aceleiași întreprinderi, în funcție de felul și dimensiunile pieselor, de cantitatea de apă utilizată la spălare etc. În apele uzate evacuate, se regăsesc în general substanțele utilizate în procesul tehnologic, cum ar fi: cianuri de sodiu sau potasiu, săruri ale metalelor folosite în procesul de zincare, cuprare, cadmiere și stanare, carbonat de calciu și o mică cantitate

de substanțe introduse cu scopul de a împiedica descompunerea electrolitului sau pentru îmbunătățirea procesului tehnologic.

2. Secțiunile de acoperiri metalice și tratamente de suprafață ale metalelor neferoase

Ca și în cazul metalelor feroase, procesul tehnologic cuprinde două faze principale: operații pregătitoare (degresarea, decaparea) și operații propriu-zise de acoperire și de tratament de suprafață.

În general, pentru degresarea metalelor neferoase se utilizează carbonat de sodiu, soluții de fosfat de sodiu și în unele cazuri se adaugă silicat de sodiu sau detergenți. Degresarea se mai poate face și în soluții de cianură de sodiu sau de potasiu.

Decaparea pieselor din metale neferoase se face prin metode chimice, folosind soluții acide pentru majoritatea metalelor și soluții alcaline pentru metalele ce sunt atacate de hidroxizii alcalini, ca de exemplu aluminiul și aliajele lui.

Decaparea pieselor metalice neferoase se face în mai multe scopuri, și anume: pentru înlăturarea oxizilor formați în timpul prelucrărilor mecanice, pentru îndepărtarea rapidă a stratului de oxizi formați în timpul transportului și depozitării și drept proces de finisare pentru luciu.

Compoziția soluțiilor de decapare depinde pe de o parte de felul decapării și, pe de altă parte, de metalul supus decapării. De exemplu, pentru decaparea primară și finală a cuprului se utilizează unul din acizii azotic, sulfuric, fluorhidric; plumbul se decapează în soluții diluate de acid azotic; zincul și staniul – în soluții de acid clorhidric; metalele ușoare se decapează în soluții de hidroxid de sodiu, după care se neutralizează cu acid azotic.

Principalele surse de ape uzate din secțiunile de acoperiri metalice și tratamente de suprafață ale metalelor neferoase sunt următoarele: cianuri, crom, acizi, nichel, aluminiu, plumb, cupru etc.

2.1.3.10. Apele uzate din industria materialelor de construcții

Apele uzate din industria materialelor de construcții se încadrează în ansamblu fie în categoria apelor denumite convențional curate, datorită lipsei unei nocivități (de exemplu, apele de răcire curate), fie în categoria apelor uzate cu impurități anorganice, datorită încărcării aproape exclusive cu substanțe minerale, aflate de obicei ca materii în suspensie antrenate de aceste ape uzate.

A. Ape uzate de la fabricarea cimentului

Procesul de fabricare a diferitelor feluri de cimenturi se poate realiza în general prin aplicarea a două procedee: procedeul de fabricație denumit umed și procedeul de fabricație uscat.

În procedeul de fabricație umed a cimentului, materia primă alcătuită din calcar, argile etc. măcinată în morile pentru pastă, este introdusă în cuptoare sub forma unei barbotine, dozată și omogenizată cu ajutorul apei. În timp ce în procedeul uscat, materia primă se dozează și omogenizează în stare aproape uscată, fiind introdusă în cuptoare sub formă granulară. În cuptoare, prin ardere la temperatură înaltă, materia primă se vitrifică, formându-se clinkerul, care după răcire este măcinat fin în morile de ciment.

Apele uzate de la fabricarea cimentului sunt ape de răcire, utilizate în fabricație, care au în general caracter de ape convențional curate, cu excepția apelor de la gospodăria de păcură, care prezintă o încărcare mai accentuată cu reziduuri petroliere, uleioase etc.

B. Apele uzate de la fabricarea produselor din azbociment

Din volumul produselor de azbociment, o parte însemnată o constituie tuburile de azbociment, care cuprind o gamă foarte variată de dimensiuni și sortimente. Procesul tehnologic de fabricație a tuburilor de azbociment, care în ansamblu este asemănător cu al celorlalte produse uzuale din azbociment, cuprinde în linii generale următoarele faze: dozarea și pregătirea pastei de azbociment, formarea tuburilor, întărirea și maturarea produselor crude, iar în final încercarea la proba de presiune a tuburilor gata confecționate. În fabricile moderne, se practică recircularea avansată a apelor din procesul tehnologic, astfel încât apele uzate cu suspensii formate din resturi de pastă de azbociment de la formarea tuburilor se evacuează numai săptămânal, odată cu operațiile de purjare a recuperatoarelor prin intermediul cărora se face reciclarea apelor.

Apele uzate prezintă o serie de impurități, cum ar fi: materii în suspensie, azbest, suspensii minerale etc.

C. Apele uzate din industria prefabricatelor pentru construcții

În general, procesul tehnologic de producție în industria prefabricatelor pentru construcții nu include decât în anumite situații excepționale producerea unor ape uzate, care pot rezulta de la spălarea utilajelor, platformelor și pardoselilor cu ajutorul jeturilor de apă, de obicei în cazul întreprinderii lucrului pentru perioade mai îndelungate.

Aceste ape au un conținut ridicat în suspensii minerale.

D. Apele uzate de la fabricarea produselor ceramice și a porțelanurilor

Procesele tehnologice de fabricație a produselor ceramice și din porțelan cuprind în linii generale următoarele faze de la care pot rezulta ape uzate: pregătirea materiei prime, argile, caolin etc. și eventual a glazurilor prin concasare și măcinare, amestecul acestora în diferite proporții cu apă; malaxarea și omogenizarea amestecurilor; reținerea pe site a materiilor în suspensii mai mari; separarea prin filtre presă, ca și diverse lucrări pentru formarea produselor și uneori la glazurarea sau slefuirea acestora.

Apele uzate industriale se prezintă sub forma unor tulbureli argiloase, având culoare cafenie-deschisă sau alb-lăptoasă, cu un conținut ridicat de materii în suspensie, alcătuite din particule fine minerale.

E. Apele uzate de la cariere

Apele uzate provenite de la carierele pentru extragerea nisipului, pietrișului, calcarului etc. se formează numai în cazul sortării hidraulice și a spălării acestor materiale pentru îndepărtarea impurităților și resturilor din materiale având dimensiunile sub limitele cerute pentru valorificare; de asemenea, în cazul aplicării unor tratări fizico-chimice speciale pentru înobilarea produselor.

Apele uzate prezintă un conținut variabil de materii în suspensie, de proveniență aproape exclusiv minerală și numai în cazuri izolate pot conține și resturi ale unor reactivi utilizați la tratările fizico-chimice speciale pentru înobilarea produselor de carieră.

F. Ape uzate de la fabricarea sticlei

În majoritatea proceselor tehnologice de la fabricarea sticlei, utilizarea apei se face exclusiv în scopuri de răcire, cu producerea unor ape uzate convențional curate, care sunt de obicei recirculate, după o prealabilă trecere prin turnuri de răcire și adaos de apă proaspătă în proporție de cca. 10-20% din debitul total de apă folosit.

De la procesele ulterioare de prelucrare a sticlei pot rezulta însă ape uzate, încărcate cu materii în suspensie sau diferite alte impurități, în funcție de procesele tehnologice respective. Acestea conțin mai ales oxid roșu de fier, particule foarte fine de sticlă, materie în suspensie etc.

G. Apele uzate de la fabricarea cartonului asfaltat

Materia primă utilizată la fabricarea cartonului asfaltat este alcătuită din deșeuri celulozice (resturi de hârtie și textile). Aceste deșeuri sunt înmuiate cu apă și mărunțite pentru obținerea unei paste, care este trecută apoi pe o bandă, presată prin vâlțuire și uscată sub forma foilor de carton. De la secția de formare a cartonului apele uzate rezultă atât din scurgeri ale pastei așezată pe bandă, cât și de la tăierea sub jet de apă a neregularităților marginilor foilor de carton. Aceasta duce la antrenarea în

apele uzate, rezultate de la formarea cartonului, a unei părți din pasta celulozică, care constituie materia primă de fabricare a cartonului asfaltat.

Cartonul obținut în condițiile arătate mai sus trece la secția de asfaltare, unde după uscarea corespunzătoare este acoperit cu un strat fierbinte de asfalt, iar pentru a se evita lipirea foilor se presară și cu filer.

Apele uzate de la secția de asfaltare provin de la tamburele de uscare a cartonului asfaltat și eventualele spălări ale instalației având uneori o ușoară încărcare cu suspensii rezultate în special din scăpări de filer.

Apele uzate sunt încărcate în special cu fibre celulozice, substanțe organice în stare solvită sau coloidală.

2.1.3.11. Apele uzate de la extracția și industrializarea substanțelor radioactive

Problemele puse la epurarea apelor cu reziduuri radioactive sunt multiple și complet deosebite de cele ale epurării apelor cu impurificatori chimici și bacteriologici.

Un deșeu radioactiv este definit drept un deșeu solid, lichid sau gazos, produs în timpul prelucrării sau folosirii substanțelor radioactive. În mod necesar, în această definiție se includ unele ape uzate nenocive, dar și unele care pot fi foarte dăunătoare.

Spre deosebire de alte ape uzate care se tratează specific după natura impurificatorilor existenți, apele uzate radioactive se tratează după activitatea lor (mare, medie, mică și nu după natura radioizotopilor prezenți).

Există numeroase elemente chimice la care atomii posedă același număr de ordine (dat de numărul de protoni) dar numerele de masă (suma atomilor și neutronilor) diferite din cauza numărului diferit de neutroni din nucleu. Posedând număr de ordine identic, deci proprietăți chimice identice, atomii acestor elemente se găsesc în aceeași căsuță a tabelului elementelor chimice ale lui Mendeleev și se numesc izotopi. Un element poate avea izotopi stabili și radioactivi. Aceștia din urmă, din cauza instabilității nucleului, caută să treacă în stare de echilibru prin eliminarea particulelor nucleare. Trecerea unui element radioactiv în stare de element stabil se face prin emisie de radiații, foarte bogate în energie α , β , γ .

Încărcarea apelor uzate cu deșeuri radioactive depinde în mare măsură de sursele de impurificare.

O clasificare rațională a acestora trebuie să țină seama de etapele străbătute de la obținerea și până la folosirea energiei atomice, începând cu extragerea combustibilului nuclear natural și terminând cu folosirea radioizotopilor în știință și tehnică.

În general, impurificările radioactive provin de la următoarele surse:

- extragerea și prelucrarea minereurilor radioactive în vederea obținerii combustibilului nuclear;
- exploatarea reactoarelor și acceleratoarelor de particule;
- folosirea izotopilor radioactivi la cercetări științifice, în medicină și în tehnică.

A. Apele uzate cu o activitate mare și foarte mare

Din această categorie fac parte în principal apele provenite de la prelucrarea minereului radioactiv și de la folosirea elementelor radioactive în reactoarele nucleare.

1. Apele uzate de la operațiile miniere și de la prelucrarea minereurilor

Materia primă naturală principală pentru combustibilul nuclear este minereul de uraniu. Uraniul, mai ales cel sub formă de oxizi UO_2 și UO_3 se găsește în peste 150 minereuri, dintre care cele mai răspândite sunt pechblenda, miclele de uran și nasturanul. Cel mai important combustibil nuclear este izotopul ^{235}U .

Apele uzate obținute de la extragerea, concasarea și măcinarea minereurilor pot conține impurificatori fizico-chimici ca: materii în suspensie, săruri dizolvate (ioni de fier, mangan, magneziu, uranil, arsen, vanadiu, sulfați, azotați, cloruri) și impurificatori radioactivi.

Apele uzate care provin din procesele de rafinare conțin diferite cantități de radionuclizi, mai ales din seria uraniului și impurificatori chimici din soluțiile folosite.

2.1.3.12. Apele uzate de la centralele termoelectrice

Centralele termoelectrice sunt unități industriale mari consumatoare de apă, care evacuează în același timp și cantități mari de apă uzată. În cazul termocentralelor, la care nu se prevede recircularea apei, impurificarea provine din procesul de evacuare a zgurii și cenușii.

În centralele termoelectrice, energia termică a combustibilului industrial (cărboni, păcură sau gaze naturale) este transformată în energie mecanică, iar aceasta la rândul ei, în energie electrică. Realizarea transformărilor de energie are loc prin următorul proces tehnologic: combustibilul industrial este ars în focarul cazanelor de abur, căldura rezultată transformând apa în abur de presiune înaltă; aceasta acționează turbinele de abur care transformă energia termică în energie mecanică, turbinele acționează la rândul lor generatoare electrice, care transformă energia mecanică în energie electrică; aburul care a lucrat în turbine este apoi condensat cu ajutorul apei de răcire în condensatoare de abur.

Apele uzate rezultate aparțin diferitelor stadii ale proceselor tehnologice, cum ar fi: tratarea chimică a apei de adaos pentru circuitul de răcire, unde se folosesc reactivi ca sulfatul feros, sulfat de aluminiu sau clorură ferică, eventual un adaos de agent alcalin, iar la decarbonatarea apei - hidroxid de calciu. Apa conține deci suspensii fine de substanțe organice și coloidale care modifică duritatea.

Apa mai este folosită și pentru transportul hidraulic al zgurei și cenușei, aceasta fiind bogată, în urma folosirii, în suspensii, sulfuri și bicarbonați.

Apele uzate care rezultă din instalațiile de tratare chimică a apei pentru adaos la cazane, la rețelele de termoficare, conțin concentrații mici în acid sulfuric, acid clorhidric, iar după procesul de mineralizare acestea prezintă hidroxid de sodiu, săruri de sodiu, cloruri și sulfati, în concentrație variabilă.

De la atelierele de întreținere rezultă ape conținând urme de uleiuri, grăsimi minerale, detergenți.

Apele uzate din instalațiile de descărcare și depozitare a combustibilului lichid (păcură) și a uleiurilor sunt impurificate cu produse petroliere, uleiuri și suspensii etc.

2.2. Procese desfășurate în emisar în urma deversării apelor uzate

După efectele produse de apele uzate asupra receptorului se pot deosebi două tipuri principale de impurificări: *acute* și *cronice*.

Când potențialul de impurificare reprezentat de apele uzate este superior celui ce poate fi suportat în mod normal de către receptor, deci, superior capacității de autoepurare a acestuia, impurificarea este *acută*. În acest caz, efectele produse asupra condițiilor fizico-chimice și mai ales, asupra celor biologice sunt spectaculoase: mortalitate masivă de pești, distrugerea faunei nutritive, tulburarea sau colorarea apei etc. De obicei, evacuările masive de ape uzate neepurate sunt întâmplătoare și de scurtă durată.

Când însă cantitatea de ape uzate evacuate este relativ redusă, deci substanțele nocive se găsesc în concentrații subletale, efectele produse asupra biocenozelor din emisar sunt mai puțin vizibile și nu pot fi puse în evidență decât prin analize biologice și fizico-chimice. Aceasta este o impurificare *cronică*. Spre deosebire de cea acută, care este trecătoare, impurificarea cronică are un caracter permanent și este, prin urmare, mai periculoasă.

Pe lângă impurificarea acută și cea cronică, mai există și un al treilea tip, impurificarea *potențială*, numită astfel deoarece nu devine vizibilă

decât în anumite condiții. De pildă, într-un râu se deversează cantități reduse de substanțe toxice, cantități care, în mod obișnuit, sunt suportate de organismele acvatice. Dacă însă, ca urmare a unei secete îndelungate, debitul râului receptor se micșorează sau dacă temperatura apei crește mult, acțiunea toxică a apelor uzate începe să fie resimțită de organisme, iar consecințele devin vizibile. De asemenea, acumularea de săruri de amoniu într-o apă poate deveni periculoasă dacă survine o creștere a pH-ului.

Tabel 2.1

Tipuri de impurificare cu ape uzate menajere și industriale

Chimică	Fizică	Fiziologică	Biologică
Compuși organici Compuși anorganici	culoare turbiditate temperatură materii în suspensie spumă radioactivitate	gust miros	bacterii (patogene) virusuri animale plante

După natura agenților care au produs modificarea echilibrului biologic și fizico-chimic din sistemele acvatice, se pot deosebi următoarele tipuri de impurificare: *chimică*, *fizică*, *fiziologică* și *biologică* (tabelul 2.1).

Este vorba, desigur, de o clasificare cu rol didactic, deoarece o delimitare între diferitele tipuri de impurificare este greu de făcut. De cele mai multe ori, impurificările fizice și fiziologice sunt consecințele impurificării chimice.

2.2.1. Procese chimice

Cea mai importantă impurificare sub aspectul consecințelor igienico-sanitare și economice este impurificarea produsă prin evacuarea de substanțe organice și anorganice, și anume cea chimică.

A. Impurificarea cu materii organice. Prin apele reziduale se evacuează cele mai diverse substanțe organice: *proteine*, *hidrați de carbon*, *grăsimi*, *săpunuri*, *ceruri*, *coloranți* etc, care pot avea asupra organismelor fie un efect direct și imediat, fie un efect întârziat, ca urmare a descompunerii lor biochimice.

Dintre *proteine*, mai comune sunt: albumina, gelatina, cheratina, fibroina, cazeina și glutenul. Este de remarcă că, pe lângă carbon, azot, oxigen și hidrogen, unele proteine conțin în molecula lor sulf și fosfor.

Ajunse în apă, sub acțiunea bacteriilor, aceste substanțe sînt descompuse în produși mai simpli: aminoacizi, acizi grași și aromatici, diferite baze organice (amine alifatice, putrescînă, cadaverină, indoletilamină, indol, scatol), hidrogen sulfurat, sulfuri organice și diferiți compuși ai fosforului. Rezultatul constă în imprimarea unui miros și gust caracteristic apei și în scăderea concentrației oxigenului dizolvat, adesea pînă la dispariția lui.

Alături de proteine, un rol important în poluarea organică îl au *grăsimile*, substanțe insolubile sau greu solubile în apă. Acestea sub acțiunea bacteriilor sînt descompuse în glicerina și acizi grași, între care și acizii butiric și valerianic, ce dau apei un miros de râncezeală.

Săpunurile pot fi solubile în apă, cum sunt cele de sodiu și potasiu, sau insolubile, cum sînt cele de calciu, fier, aluminiu, mangan, plumb și zinc. Săpunurile se găsesc în apele uzate menajere și industriale și în nămolurile obținute prin sedimentarea acestora.

Cerurile naturale, ca lanolina, și cele sintetice sînt prezente în apele rezultate de la spălarea lînii, din industria textilă și a hîrticii. Nefiind solubile în apă, nu produc o impurificare apreciabilă.

Hidrații de carbon, foarte frecvenți în apele uzate, se pot întâlni de la produșii cei mai simpli (monozaharide și dizaharide) pînă la cei mai complecși (polizaharide: dextrină, glicogen, celuloză și amidon). În timp ce monozaharidele și dizaharidele sunt ușor descompuse de către flora bacteriană, polizaharidele, fiind substanțe insolubile ce plutesc în masa apei sau formează depuneri pe fund, se degradează foarte greu.

Gudroanele, rezultate din distilarea cărbunilor sau a lemnului, sunt amestecuri complexe de substanțe organice: hidrocarburi, fenoli, crezoli, naftoli, baze organice etc. Acestea exercită o dublă acțiune nocivă asupra organismelor acvatice, și anume prin toxicitatea lor și prin împiedicarea difuzării aerului în apă din cauza peliculei pe care o formează la suprafață.

Substanțele colorante sunt în majoritate produși de sinteză organică obținuți de regulă din hidrocarburi, ca: benzenul, toluenul, xilenul, naftalenul, antracenui etc. Apele colorate influențează condițiile de pătrundere a luminii în adâncime, cu consecințe asupra vieții animale și vegetale. Unele substanțe colorante au o acțiune toxică, chiar în concentrații foarte mici (albastrul de Victoria, violetul de metil, verdele diamant), iar cele pe bază de sulf pot produce, în anumite condiții, hidrogen sulfurat.

În apele de suprafață mai pot fi introduse și alte categorii de materii organice nedegradabile pe cale biologică sau greu degradabile, cum sunt unii detergenți sintetici, uleiuri minerale, produse petroliere etc.

B. Impurificarea cu materii anorganice. Efluenții industriali pot conține, între altele, cantități ridicate de *acizi și baze, substanțe minerale toxice, substanțe reducătoare, săruri solubile netoxice* etc.

Prezența *acizilor și a bazelor* într-o apă provoacă schimbări în concentrația ionilor de hidrogen, cu efecte negative asupra întregii biocenoză. Astfel poate fi afectat fondul piscicol, iar prin distrugerea microorganismelor se produce o inhibare a procesului de autoepurare. Acizii mai produc coroziunea metalelor și betoanelor și pot favoriza dezvoltarea hidrogenului sulfurat în depozitele de măt organic. Toxicitatea metalelor grele este crescută în mediul acid. Apele ce conțin săruri feroase sunt acide; pe măsură ce sînt oxidate, se formează hidroxid feric, care precipită sub forma unei suspensii roșii, inerte.

Unele ape uzate pot conține substanțe reducătoare - sulfiți sau compuși feroși -, care, ajunse în receptor, consumă repede oxigenul dizolvat. Acest fenomen este și mai accentuat când, pe lângă substanțele reducătoare, apele uzate conțin și substanțe organice putrescibile.

Substanțe reducătoare, în cantități mari, se găsesc, în apele de mină, în unele mlaștini și uneori în apele freatice. Cursurile de apă care se nasc din astfel de izvoare (din ape de mină sau din mlaștini) sunt la început complet lipsite de oxigen și deci de viață. Patul albiei este acoperit cu depozite de culoare ocru-roșcată, formate din hidroxid feric. Deversate într-un curs de apă cu debit mic, ele produc neajunsuri atât prin scăderea oxigenului, cât și prin depunerea suspensiilor solide.

Dintre *sărurile solubile netoxice*, mai importante sînt: clorurile, sulfații, azotații, bicarbonații și fosfații (de sodiu, potasiu, calciu, magneziu, fier, mangan). Ajunse în emisar, acestea nu sunt descompuse pe cale chimică sau biochimică, concentrația lor scăzând treptat doar prin diluție datorită aportului de apă al afluenților.

Mai importantă este clorura de sodiu care provine din mină, fiind prezentă în cantități ridicate în apele menajere și în unele ape uzate industriale, cum sunt cele de la fabricile de conserve și fabricile clorosodice. De asemenea, apele provenite de la desalinizarea petrolului sunt foarte încărcate cu săruri minerale, îndeosebi clorură de sodiu, ducând la creșterea salinității totale în emisar, căruia i se alterează proprietățile organoleptice. Astfel de ape nu mai pot fi folosite pentru băut și nici pentru irigații sau alte scopuri industriale. Un conținut excesiv de săruri solubile poate favoriza și coroziunea pompelor, a conductelor metalice etc. Din acest punct de vedere, sulfații sunt mai periculoși, pentru că în condiții de anaerobioză pot fi reduși la hidrogen sulfurat, care prin oxidare în aer, la partea superioară a canalelor, produc acid sulfuric corosiv.

Sărurile solubile ale unor metale în general netoxice (fier, aluminiu) pot reacționa cu bicarbonații, dând hidroxizi insolubili, care se depun în albiile râurilor sub forma unor depozite ce influențează negativ viața acvatică.

Un rol important în procesul de poluare îl joacă sărurile de azot, fosfor și potasiu. Rareori, acestea sunt evacuate de către întreprinderile industriale direct în râuri; de cele mai multe ori, ele sunt spălate de pe terenurile agricole tratate cu îngrășăminte minerale sau din haldele de zgură.

Sărurile de azot și de fosfor mai iau naștere și din mineralizarea substanțelor organice datorită activității bacteriene. În zonele din aval ale râurilor poluate cu substanțe organice (în zona β -mezosaprobă și oligosaprobă), aceste săruri pot atinge concentrații ridicate. De asemenea, și efluenții organici epurați pe cale biologică sunt bogați în azotați și fosfați, astfel încât, prin deversarea lor în emisar, pot da naștere fenomenului de „înflorire” a apei, cu toate consecințele negative cunoscute.

Cantitatea mare a sărurilor de calciu și magneziu poate provoca o creștere a durității apei în emisar, cu unele efecte asupra biocenozelor respective și cu diferite neajunsuri privind utilizarea apei în alimentarea unor întreprinderi industriale.

Substanțele toxice anorganice cele mai obișnuite în ape sunt: clorul liber, cloraminele, amoniacul, hidrogenul sulfurat, sulfurile solubile și sărurile unor metale grele (de exemplu cupru, zinc, plumb, nichel, crom, cadmiu, argint, mercur etc). Unele dintre acestea - sărurile de plumb și cupru -, ajunse în râu, sunt parțial precipitate, în funcție de duritatea apei; altele însă sunt persistente. În general, substanțele toxice scad în concentrație în lungul râului, ca urmare a proceselor de diluție. Acțiunea lor asupra vieții acvatice și prejudiciile aduse în economie sunt multiple.

Pentru întregirea tabloului impurificării anorganice a apei, mai trebuie amintite unele materii minerale: argila, gipsul și caolinul, care produc o creștere a turbidității apei, cu consecințele arătate.

În concluzie, efectele principale, ce pot fi produse prin poluarea chimică asupra emisarilor, sunt: *dezoxigenarea și intoxicarea apei*; iar cele secundare: *creșterea durității apei, a salinității totale, modificarea pH-ului, creșterea turbidității, colorarea apei și imprimarea de mirosuri și gusturi specifice*.

2.2.2. Procese fizice

Suspensii. Cea mai frecventă formă de impurificare fizică rezultată din deversarea apelor uzate menajere și industriale este produsă prin materiile solide, organice și anorganice, aflate în suspensie. Importante cantități de suspensii provin de la spălarea cărbunilor, flotarea minereurilor neferoase, transportul hidraulic al sfeclei la fabricile de zahăr și al cartofilor la fabricile de amidon și spirt, de la fabricile de sticlă, cherestea, din industria textilă, celuloză și hârtie și alte industrii chimice. După cum s-a arătat, materii în suspensie mai rezultă și din unele reacții chimice sau biochimice.

Materiile anorganice în stare de suspensii evacuate în ape sunt: talcul, caolinul, gipsul, bioxidul de titan, sulfura de zinc, sulfatul de bariu etc.

În ordinea densității și mărimii particulelor și în funcție de unele caracteristici ale apei, ele se depun în albie, formând sedimente de diferite grosimi, și influențând condițiile hidrologice și biologice din receptor. Principalele efecte produse de suspensii sunt: scăderea transparenței apei, distrugerea biocenozei bentale, vătămarea peștilor și a altor organisme nectonice, distrugerea peisajului. Scăderea transparenței apei are ca rezultat o reducere a numărului de plante clorofilene și, implicit, a numărului de animale, cu consecințe asupra proceselor de autoepurare. Tulburarea apei produce de asemenea și un dezechilibru în nutriția peștilor, mai ales a celor care își găsesc hrana cu ajutorul văzului, cum sunt răpitorii. Vătămarea peștilor se mai produce și în mod direct prin iritarea branhiilor, cum este cazul particulelor din nisip cu muchii ascuțite evacuate de la fabricile de sticlă, ceea ce face posibilă infestarea ulterioară a peștilor cu ciuperci parazite. În cazul suspensiilor colorate, acestea absorb anumite radiații ale spectrului solar, influențând astfel procesele energetice din bazin.

Depunerea pe fund a suspensiilor fine sau grosiere acționează, pe cale mecanică, asupra organismelor acvatice, ducând la modificări calitative sau cantitative ale biocenozei bentale sau chiar la eliminarea integrală a acesteia. Se cunoaște efectul dezastruos al depunerii masive de steril de la stațiile de flotare a minereurilor neferoase în albia râurilor. Prin continua depunere de materiale în suspensie, rezultă o instabilitate a substratului, făcând imposibilă recolonizarea albiei cu organisme animale și vegetale. Chiar dacă procesul de depunere este puțin intens, suspensiile fine colmatează spațiile dintre elementele albiei, în care își găsesc adăpost multe nevertebrate, și acoperă pietrele cu un strat subțire de măr, împiedicând fixarea unor animale pe suprafața lor. Fauna tipică a

biotopului pietros, bolovănos, formată din specii de animale înzestrate cu mijloace de fixare (de exemplu simulidele, *Liponeura*, *Ancylus*) sau care își construiesc o plasă de prindere a hranei (de exemplu trichopterele) dispare, fiind înlocuită cu forme de organisme săpătoare sau tubicole (viermi tubificizi, larve de chironomide), a căror dezvoltare este favorizată de posibilitățile de hrănire.

Un exemplu concret îl constituie porțiunea superioară a Jiului, în aval de preparațiile de cărbuni de la Petrila și Lupeni, unde din cauza prafului de cărbune și a particulelor fine de argilă, care acoperă cu un strat subțire pietrele de pe fundul apei, fauna bentală a suferit schimbări cantitative și calitative importante. Au dispărut complet larvele de efemeroptere, rămânând numai cele de chironomide, viermii oligocheți și rare colcoptere. Unele larve de trichoptere, ca *Rhiacophila*, își fac căsuțele din fire de cărbune.

Prin depuneri de mâl fin pot fi afectate locurile de pontă ale unor specii de pești sau se poate provoca asfixierea icrelor depuse, prin acoperirea lor cu o pătură fină de nămol. Acest lucru este cunoscut în bălți, când după reproducerea peștilor a avut loc o încărcare puternică a apei cu suspensii argiloase.

Suspensiile de rumeguș de lemn evacuate de fabricile de cherestea, suspensiile de fibre de celuloză de la fabricile de celuloză și hârtie și diferite alte categorii de fibre se depun în albia râului, în primul rând în concavitatea meandrelor și în zonele cu apă stagnantă, unde formează un covor compact ce acoperă și asfixiază organismele bentale. În această primă fază, ele exercită o acțiune mecanică. După un timp oarecare încep însă procesele bacteriene de descompunere, cu toate consecințele cunoscute: producerea de gaze nocive (hidrogen sulfurat și amoniac) și scăderea oxigenului dizolvat. În aceste condiții se dezvoltă masiv bacteria *Sphaerotilus natans* și ciupercile *Leptomit* *lacteus* și *Fusarium aquaeductum*, care împreună cu fibrele de celuloză formează o păslă deasă, în interstițiile căreia se dezvoltă o biocenoză formată din microorganisme caracteristice. Smulse de curentul apei, aceste bucăți de păslă sunt purtate la vale, putând provoca neajunsuri prin astuparea sorburilor, înfundarea canalelor de alimentare ale fabricilor etc. Gazele nocive produse în procesele de descompunere fac ca bucățile de păslă de pe fundul râului să fie ridicate la suprafață și purtate în aval, continuând să infecteze mai departe apa.

Colorarea apei. În afară de coloranții organici, există și unele substanțe minerale care colorează apa, îndeosebi compuși ai fierului și

cromului. Unii dintre aceștia pot colora intens apa chiar atunci când se găsesc în concentrații foarte mici, care nu pot fi detectate pe cale chimică.

Interacțiunea dintre două ape cu anumite caracteristici fizico-chimice poate produce o colorare intensă. Astfel, din amestecul apelor uzate de la distilarea cărbunilor cu alte ape industriale cu conținut de fier se pot forma anumiți compuși fenolici, tiocianați etc, care colorează apa în roșu sau brun. Apele de la tăbăcării, unde se folosește tanin vegetal, descărcate în râuri bogate în fier, dau o culoare verde închis sau neagră.

Substanțele colorante, prin ele însele, pot fi nevătămatoare pentru organismele acvatice, dar prin absorbția unor anumite radiații ale spectrului solar influențează asupra regimului de lumină și asupra regimului termic al bazinului acvatic respectiv, cu consecințe și asupra faunei și florei.

Turbiditatea. În general, apele uzate orășenești și multe ape industriale sunt tulburi. Turbiditatea este dată de prezența în apă a materiilor coloidale sau a suspensiilor foarte fine. De obicei, un grad mare de turbiditate indică o apă impurificată, dar există și ape naturale neimpurificate, de exemplu râurile de șes, care sunt permanent tulburi și în care organismele s-au adaptat acestor condiții de viață. Pătrunderea luminii în astfel de ape este limitată, de unde și o reducere a numărului de plante verzi.

2.2.3. *Procese fiziologice*

Utilizarea bazinelor de suprafață, pe scară tot mai mare, ca surse de apă potabilă ridică o serie de probleme speciale, în legătură îndeosebi cu gustul și mirosul apei. O apă bună de băut trebuie să fie lipsită de miros și să aibă un gust plăcut.

Prin apele reziduale sau antrenate de pe terenurile agricole, pot ajunge în râuri sau în lacuri unele substanțe care imprimă apei caractere organoleptice specifice, chiar și atunci când se găsesc în doze mici. Sărurile de fier și de mangan dau apei un gust caracteristic, iar hidrogenul sulfurat, amoniacul, fenolii, clorul liber, aminele, cianurile sau hidrocarburile nesaturate pot imprima atât gust, cât și miros neplăcut. Sărurile feroase pot fi resimțite la 0,1 mg/l, cele ferice la 0,2 mg/l, clorul liber la 0,1 mg/l, fenolul la 7 mg/l, iar când apa conține și clor, gustul de clor-fenol ce apare este resimțit chiar la 0,002 mg/l.

Apele industriale, care conțin anumite cantități de alcooli, esteri, cetone, aldehide, acizi organici sau produse petroliere, unele insecticide și erbicide, detergenți, pot de asemenea să influențeze gustul și să dea un miros caracteristic apei (Tabelul 2.2). S-a arătat de asemenea că și în cazul

impurificării naturale secrețiile unor alge pot imprima apei caractere organoleptice speciale.

Scăderea oxigenului din apă favorizează dezvoltarea mirosului, în această situație, prezența nitraților este de mare însemnătate pentru suplینirea oxigenului și prevenirea mirosului.

Tabel 2.2

Limita de miros a unor compuși existenți în apele uzate menajere și industriale

Compusul	Concentrația aproximativă care dă un miros perceptibil (mg/l)	Mirosul
0	1	2
Amoniac	0,037	amoniacal, înțepător
Acetat de amil	0,0006	pere fermentate
Benzaldehidă	0,003	migdale amare
Bisulfură de carbon	0,0026	gretos
Clor	0,010	caracteristic
Clor-fenol	0,00018	medicinal
Etil mercaptan	0,00019	zarzavat putred
Acid cianhidric	0,0011	migdale amare
Hidrogen sulfurat	0,0011	ouă stricate
Metil mercaptan	0,0011	zarzavat putred
Nitrobenzen	0,03	migdale amare
Scatol	0,0012	fecaloid
Bioxid de sulf	0,009	înțepător, acid

Gustul și mirosul specific pot fi îndepărtate prin tehnica obișnuită de tratate a apei cu coagulanți, cu ozon, cărbune activat, prin clorinare etc., dar sunt și cazuri când aceste metode nu dau rezultate satisfăcătoare.

Unele substanțe prezente în apă pot imprima un gust și un miros caracteristic și cărnii peștilor, făcându-i necomestibili, cum ar fi unele hidrocarburi (de exemplu stirenul), unii derivați ai benzenului și toluenului, acizii naftenici, insecticide organoclorurate și organofosforice etc. Pentru multe substanțe limita de toxicitate este mai mare decât concentrațiile minime, care pot imprima cărnii peștilor un miros neplăcut.

În general, substanțele complexe dau un miros mai puternic decât substanțele simple.

2.2.4. Procese biologice

Prezența unor micro- sau macroorganisme care au o acțiune negativă, asupra condițiilor igienice ale apei sau asupra utilizării acesteia în economie constituie o impurificare biologică. Unele organisme (bacterii patogene, virusuri, protozoare parazite, viermi paraziți etc.) pot avea o acțiune directă asupra sănătății omului; dezvoltarea în număr mare a unor alge provoacă fenomenul de „înflorire” a apei, cu consecințele cunoscute. Dezvoltarea puternică a unor bacterii saprofite, ciuperci, protozoare etc., conferă cursului de apă un aspect neplăcut, iar dezvoltarea în masă a unor bacterii autotrofe sau a unor metazoare poate produce neajunsuri instalațiilor de alimentare cu apă sau altor lucrări hidrotehnice. Unele din aceste organisme pot fi aduse în apele de suprafață direct prin efluenții industriali și menajeri iar altele se dezvoltă în apele murdărite datorită condițiilor favorabile pe care le găsesc acolo.

Impurificarea biologică este adesea consecința impurificării organice a apelor. Este cunoscută dezvoltarea în cantitate foarte mare a așa-numitelor „ciuperci de apă poluată” (în care sunt incluse ciupercile *Leptomit* *lacteus*, *Fusarium aquaeductum*, bacteriile *Sphaerotilus natans*, *Cladothrix dichotomus*, protozoarul *Carchesium*) datorită existenței în apă a unor mari cantități de materii organice. Prezența lor în masă dă nu numai un aspect neplăcut apei, dar în anumite împrejurări poate da naștere așa-numitului fenomen de „poluare secundară”. Același lucru se întâmplă și în cazul dezvoltării excesive a algelor, care produc fenomenul de „înflorire”, și chiar al dezvoltării puternice a macrofitelor, care are loc în apele impurificate cu substanțe organice. Pe de altă parte, unele alge albastre, dezvoltate în număr mare, pot da gastroenterite omului și animalelor. Se semnalează chiar moartea unor vite care s-au adăpat din bălți în care se dezvoltase în masă alga *Nostoc rivulare*.

Apele pot fi contaminate cu virusuri care provoacă unele boli cum este poliomiелita, sau cu bacterii patogene, ca: bacilul antraxului și bacilul lui Koch.

Mai trebuie amintit că dezvoltarea în cantitate mare a ciupercilor în apa poluată, a bacteriilor feruginoase sau a unor moluște poate duce la înfundarea unor conducte de apă.

Efectele produse de apele uzate asupra bazinelor receptoare

După cum cauzele care acționează asupra sistemelor acvatice în procesul de impurificare sunt foarte diferite, tot așa și efectele produse asupra condițiilor fizico-chimice și biologice sunt multiple, suprapunându-se parțial sau integral. Dintre acestea rezumăm, în concluzie, pe cele mai importante:

✓ Materiile organice biodegradabile se descompun, ducând la dezoxigenarea apei din receptor. Aceasta are o influență directă asupra peștilor și asupra tuturor organismelor acvatice și o influență indirectă prin apariția unor produși de descompunere vătămători; rezultatul final este o restructurare a întregii biocenoză acvatice.

✓ Materiile în suspensie se depun în albia bazinului receptor; distrugând organisme bentale și alterând locurile de pontă ale peștilor. Dacă suspensiile sînt predominant organice, la efectele arătate se adaugă dezoxigenarea apei și apariția de produși toxici. Din cauza gazelor produse în procesul descompunerilor, cantități de mîl putred sunt antrenate în masa apei, înrăutățind și mai mult situația și transformând peisajul.

✓ Substanțele corosive (acizii și bazele) și substanțele toxice pot provoca moartea peștilor și a tuturor organismelor acvatice, în funcție de natura și de concentrația lor. Distrugerea bacteriilor va avea consecințe negative asupra procesului de autoepurare. Posibilitatea de utilizare a apelor intoxicate în economie este integral pierdută.

✓ Microorganismele patogene, care pot apărea mai cu seamă în timpul epidemiilor, duc la o contaminare a apei, cu consecințe grave pentru sănătatea publică.

✓ Efluenții cu temperatură ridicată pot conduce la o modificare a regimului termic din receptor cu consecințe asupra vieții acvatice: activarea proceselor biochimice de descompunere a materiei organice, dispariția unor forme de organisme, modificări în ciclurile de dezvoltare a unor plante și animale.

✓ Apa în care sunt prezente substanțe care îi imprimă gust și miros neplăcut, devine inutilizabilă pentru băut sau pentru alimentarea unor industrii. Epurarea acestor ape uzate întâmpină adesea mari dificultăți.

✓ Prezența în apă a unor materii organice sau substanțe biogene rezultate din procesele de descompunere ale acestora favorizează dezvoltarea în masă a unor microorganisme - bacterii filamentoase, ciuperci, ciliate -, care pot acoperi în întregime albia râului, ducând la o distrugere a echilibrului biologic din sistem. Prin descompunerea lor după

moarte, se produce fenomenul de poluare secundară, caracterizat prin apariția de mirosuri grele, dezoxigenarea apei etc.

✓ Prezența unor săruri minerale în exces poate duce la creșterea durtății apei, făcând-o inutilizabilă (sau greu utilizabilă) pentru unele procese industriale sau pentru alimentările cu apă potabilă. La toate acestea trebuie adăugate și alte neajunsuri: creșterea turbidității apei, apariția de spumă, colorarea apei etc.

✓ Prezența uleiurilor și, în general, a produselor petroliere constituie o categorie de poluare cu efecte, directe asupra organismelor acvatice și cu efecte indirecte, ca: dezoxigenarea, intoxicarea, imprimarea unui gust și miros neplăcut apei și cărnii animalelor acvatice.

Procesul de eutrofizare a apelor

Ca urmare a îmbogățirii apelor cu materiale organice și, apoi, cu cele minerale, îndeosebi cu azot și fosfor, are loc în apele de suprafață și, în mod deosebit, în cele închise (lacuri, bălți etc.) o creștere luxuriantă a plantelor de apă și, în mod special, a algelor. În condiții naturale, fenomenul este foarte lent, desfășurându-se la scara geologică a timpului și corespunde evoluției normale a lacurilor și a altor mase de ape dominante. Fenomenul natural este declanșat, puțin câte puțin, dar ireversibil, de aportul continuu de materiale antrenate prin eroziune de pe versanți spre lacuri, concomitent cu multiplicarea organismelor vii. Deversările antropice în aceste lacuri și bălți (bazine închise) a unor cantități importante de materiale organice fermentabile, precum și afluirea unor cantități mari de fosfați și nitrați accelerează considerabil procesul de eutrofizare. Pentru a distinge această evoluție patologică a fenomenului normal de eutrofizare se poate vorbi, de asemenea, și de fenomenul de distrofizare. Accidentele distrofice se produc, de asemenea, în ape lotice, curențe, unde are loc o sudură pe înălțime, permanentă, a apelor. Principalele etape ale fenomenului natural de eutrofizare pot fi schematic prezentate în figura 2.1.

În stadiul I, lacul este supus unei poluări crescânde datorită apelor periferice care deversează importante cantități de săruri minerale nutritive. În stadiul II, bogăția în elemente nutritive declanșează o proliferare a algelor în stratul de suprafață. Încărcarea lacului cu biomasa vegetală antrenează o diminuare a transparenței apelor. Intensitatea fotosintezei crește intens, mai ales în straturile de suprafață. Toate aceste fenomene contribuie la creșterea cantității de oxigen dizolvat în apele superficiale ale lacului.

În stadiul III, moartea și descompunerea unei mase considerabile de alge antrenează consumarea rapidă a oxigenului încă conținut în straturile profunde ale lacului. Acesta se găsea înaintea acestei faze complet separat, printr-o chimioclină orizontală, față de apele superficiale bogate în oxigen. Viteza de depunere a mărului bentic se accelerează. Prin aprovizionarea în oxigen a epilimonului vor dispărea salmonidele, care vor fi înlocuite prin ciprinide, ce vor profita de supraîncărcătura stratului superficial în materie organică.

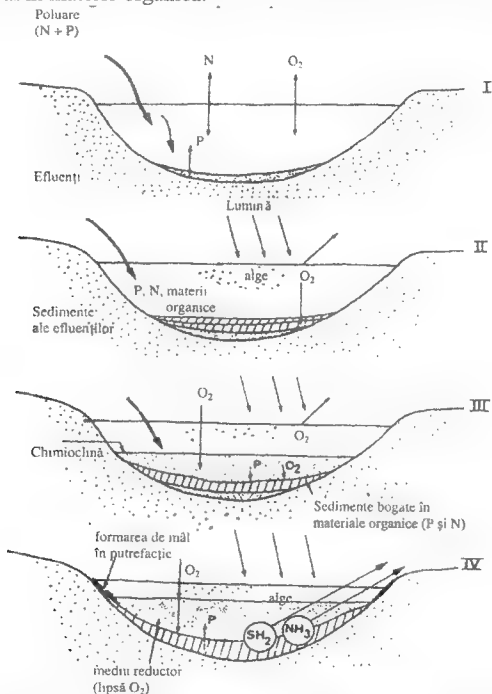


Figura 2.1. Schema principalelor faze de eutrofizare a apelor din bălți
(Ramade, F., 1981, citat de M. Berca, 2000)

I – Poluare crescândă; II – Proliferarea algelor; III – Descompunere anaerobă;
IV – Autoaccelerarea eutrofizării prin mobilizarea fosfaților

În stadiul IV, dispariția totală a oxigenului în straturile profunde antrenează apariția fermentației anaerobe. În consecință, se degajă hidrogen sulfurat, metan și amoniac, ca simptome caracteristice. Faza ultimă a unei asemenea evoluții este o stare septică, în întregime azoică, cu tendință de mlaștină, creatoare de turbă.

În funcție de gradul de eutrofizare, lacurile se împart în:

- lacuri oligotrofe (eutrofizare slabă);
- lacuri mezotrofe (eutrofizare medie);
- lacuri entrofe (eutrofizare mare).

Tabelul 2.3

**Indicatori pentru procesul de eutrofizare
(conform STAS 4707-88)**

Indicatorul	Valori admise		
	Lacuri naturale și de acumulare		
	Oligotrofe	Mezotrofe	Eutrofe
Grad de saturație în oxigen (%)	min. 70	40... 70	max. 40
Substanțe nutritive:			
- azot total (N) (mg/dm ³)	max. 0,3	max. 1	min. 1,5
- fosfor total (P) (mg/dm ³)	max. 0,03	max. 0,1	min. 0,15
Biomasă fitoplanctonică (mg substanță umedă/dm ³)	până la 10 excl.	de la 10 incl. la 20 excl.	min. 20

În tabelul 2.3, sunt prezentați principalii indicatori ai procesului de eutrofizare. Începând cu fenomenul de înflorire și terminând cu cel de lubrificare-azoificare, circuitul apelor prin eutrofizare este, în întregime, dereglat. Apa se confundă cu materia organică, rezultând noi componente. Poluarea se depoluează prin sedimentare, apa se curăță, dar lacul se împutinează în apă curată. Există o metamorfoză convenabilă sau inconvenabilă în modul în care sunt dialectic văzute fenomenele.

2.3. Autoepurarea apelor de suprafață

Prin autoepurare se înțelege ansamblul proceselor naturale de epurare, prin care receptorii sunt readuși la caracteristicile lor calitative inițiale. Aceste procese naturale de epurare se desfășoară după aceleași legi obiective, indiferent de natura receptorului, în schimb desfășurarea lor ca durată sau ordine de succesiune și amplasare, depind de gradul de impurificare, de temperatură, de viteza și timpul de curgere al apei, până la punctul de folosință, de mărimea depozitelor de sedimente pe patul albiei, de hidrografia bazinului etc.

Autoepurarea este rezultatul unor complicate procese fizice, chimice și biologice în care numeroși factori acționează, împreună sau separat, fiecare putând avea o anumită pondere după tipul de impurificare și după caracteristicile receptorului. Dacă de pildă impurificarea este produsă de materii solide, aflate în suspensie, atunci mecanismul principal care acționează în procesul de autoepurare îl constituie sedimentarea, care la rândul său este condiționată de anumiți factori fizici și chimici. Dacă agentul impurificator este un acid sau o bază, autoepurarea se va realiza pe cale chimică, prin neutralizarea acestora, iar dacă este vorba de materii organice, rolul principal revine organismelor acvatiche, îndeosebi bacteriilor.

Caracteristicile hidrologice și fizico-geografice ale receptorului – viteza de curgere a apei, adâncimea, natura fundului – au de asemenea un rol important, determinând în mare măsură ponderea diferiților factori chimici.

Factorii de mediu pot interveni în acest proces simultan sau într-o anumită succesiune. Între ei există o interdependență, în momentul când intră în acțiune un factor și intensitatea cu care el acționează fiind condiționate de alți factori. Astfel, cantitatea de oxigen dintr-o apă, necesară pentru procesele de oxidare ale materiei organice depinde, între altele, de cantitatea de alge, iar prezența acestora este condiționată de lumină a cărei intensitate este în funcție de gradul de turbiditate al apei ș.a.

Încărcarea cu substanțe poluante, unele excesiv de toxice a schimbat mult această concepție în secolul nostru.

Poluarea se realizează pe trei căi majore:

➤ *introducerea în acvatorii a unor substanțe biogene*, care acționând ca fertilizanți determină modificarea în sens negativ a echilibrului natural al populațiilor;

➤ *introducerea unor substanțe toxice*, care lipsesc, în mod natural din ecosisteme, sau crearea unor concentrații anormale, cu efect nociv asupra unor hidrobionți;

➤ *introducerea de agenți patogeni* sau a unor microorganisme care schimbă direcția proceselor biologice.

După vărsarea apelor uzate în apele de suprafață, are loc modificarea proprietăților fizice și sedimentarea substanțelor în suspensie, cauzând o poluare primară cu efectele arătate mai sus. Prin fermentarea materiilor organice din substanțele în suspensie depuse, rezultă o poluare secundară a receptorului caracterizată prin degajarea gazelor de fermentație, care

antrenează restul de suspensii la suprafața apei, pe care le transportă în aval de curentul apei.

Dacă nu intervin alte surse de impurificare pe parcursul apelor, se constată că, treptat, ca urmare a unor fenomene complexe bazate îndeosebi pe capacitatea de dizolvare a aerului și pe existența bacteriilor mineralizatoare, materiilor organice introduse în apele uzate se oxidează. În acest mod apa de suprafață revine la starea ei inițială. În cazul în care impurificarea nu are loc apar o serie de modificări cu efecte negative, adesea catastrofale pentru un ecosistem:

- Deversarea unei ape reziduale neepurate într-un ecosistem stagnant, lac, iaz poate conduce la instalarea unei perioade temporare de modificare „septică”, care constă în îmbogățirea mediului în substanțe organice, ceea ce are ca efect epuizarea oxigenului și de aici modificarea densității unor organisme, deci inducerea dezechilibrului între populații.

Prin mineralizarea substanțelor organice, ca urmare a acțiunii microorganismelor se pot acumula în apă o serie de produși metabolici și de nutrienți anorganici, care vor favoriza procesele de „înflorire algală”, cu efecte primare și secundare nebanuite.

Cercetările privind consecințele poluării au fost orientate mai ales în cazul râurilor în care au fost deversate ape neepurate.

Între modificările majore care apar menționăm:

- Instalarea și dezvoltarea intensă a bacteriei coloniale, filamentoase *Sphaerotilus natans*, care se fixează pe roci sau pe alte suporturi din apă și formează matricea pentru dezvoltarea altor bacterii sau pentru protozoare, constituindu-se astfel o comunitate de microorganisme cunoscută sub numele de *biocenoză heterotrofă*.

Biocenoza hetrotrofă se dezvoltă în prima perioadă, adesea în mod exponențial, determinând degradarea substanțelor organice cu consum de oxigen.

Bacteriile asociate cu *Sphaerotilus natans* se dezvoltă într-un mediu anaerob sau la concentrații reduse ale oxigenului. În condițiile unei poluări organice se dezvoltă organismele facultativ și obligat anaerobe, care devin componentele dominante ale microbiotei. Prin acțiunea acestora mediul devine anoxic.

În situația în care oxigenul este consumat în totalitate, coloniile filamentoase de *S. natans* mor și intră în putrefacție, conducând la acumularea de H_2S , ca urmare a acțiunii bacteriei *Desulfovibrio desulfuricans*.

În prezența H_2S se multiplică rapid diferite specii de *Beggiatoa*, *Thiothrix*, *Thiobacillus*.

Unele ape poluate conțin bacterii denitrificatoare (*Thiobacillus denitrificans*, *Micrococcus denitrificans*) care se multiplică rapid, de asemenea bacterii metanogene și a celor care utilizează compușii fierului, cum ar fi: *Thiobacillus ferrooxidans*, *Leptothrix ochracea* și altele, ceea ce provoacă un dezechilibru în microbiota normală.

Sunt expuse la anoxie sedimentele la nivelul cărora cantitatea de oxigen este mică. Sedimentul fiind anoxic populația de animale care se găsește în zonă se reduce și poate să dispară.

2.3.1. Factorii care influențează procesul de autoepurare

Autoepurarea este un proces complex care implică mecanisme fizice, chimice și biologice în funcție de natura și gradul poluării. Autoepurarea se realizează în esență prin îndepărtarea din masa apei a materiilor solide în stare de suspensii și prin transformarea unor substanțe pe cale chimică sau biochimică.

Aceste procese, dinamica lor, sunt influențate de numeroși factori fizici, chimici și biologici.

Factorii fizici

Principalii factori fizici care joacă un rol direct sau indirect în autoepurarea apei sunt: procesul de sedimentare a sedimentelor, lumina, temperatura și mișcarea apei.

Sedimentarea. S-a arătat că una din caracteristicile apelor impurificate este turbiditatea lor crescută, datorită substanțelor coloidale și suspensiilor. Limpezirea apei constituie deci o parte esențială a procesului de autoepurare și se realizează prin depunerea materiilor în stare de suspensie pe fundul apei.

Procesul de sedimentare este condiționat la rândul său de natura suspensiilor și de anumite caracteristici ale apei (vezi capitolul I):

- greutatea specifică;
- viteza de curgere;
- densitatea;
- vâscozitatea;
- temperatura.

Un rol important în sedimentarea poluanților îl are temperatura apei (sedimentarea efectuându-se mai bine în apă caldă), adâncimea și mai ales viteza de curgere (cu cât aceasta este mai redusă cu atât sedimentarea este mai bună). Concomitent are loc și o scădere a numărului de germeni, care fiind în mare parte absorbiți de particule, se sedimentează odată cu ele. Aceasta explică de ce sedimentul este mai bogat în germeni decât apa

râului sau lacului. Sedimentarea interesează, de asemenea, paraziții și ouăle acestora.

Lumina are o importanță deosebită influențând direct sau indirect reacțiile chimice și procesele biologice care intervin în autoepurare. Lumina constituie sursa de energie pentru procesele fotosintetice și pentru unele reacții fotochimice și determină mișcări pe verticală ale unor organisme acvatice (fototropism). Totodată, lumina cu lungime de undă mică (razele ultraviolete) este un agent bactericid și bacteriostatic (îndeosebi la suprafața apelor), contribuind și pe această cale la procesul de autoepurare.

Temperatura influențează majoritatea proceselor fizice, chimice și biologice care participă în cadrul autoepurării. S-a arătat că viteza de sedimentare a suspensiilor, viteza unor reacții chimice, intensitatea proceselor metabolice ale organismelor acvatice sunt direct influențate de temperatură. Tot temperatura influențează regimul oxigenului în apă, intensitatea proceselor de descompunere bacteriană, gradul de toxicitate al unor substanțe etc. Temperatura acționează direct și asupra germenilor patogeni pătrunși în apă, în sensul că aceștia, fiind adaptați temperaturii corpului uman, nu întâlnesc condiții prielnice de supraviețuire îndelungată.

Mișcarea apei influențează procesul de amestec al apelor uzate cu cele ale receptorului, viteza de aerare, viteza de sedimentare a suspensiilor etc., și joacă un rol important în popularea cu organisme a bazinelor acvatice.

Diluție și amestec. După deversarea dintr-un receptor (râu, fluviu ori lac) a apelor reziduale, are loc o diluție a acestora din urmă în masa receptorului. Diminuarea gradului de poluare în aval de locul de deversare depinde de gradul de diluție care se exprimă prin raportul dintre debitul receptorului (Q) și debitul apelor reziduale (q). Diluarea apelor reziduale în apa râului, va fi deplină după amestecul complet al apelor reziduale cu apa râului. Cu cât diferența dintre Q și q este mai mică și cu cât receptorul are un debit mai mic cu atât mai repede se va produce un amestec complet.

Viteza de realizare a amestecului este influențată nu numai de raporturile cantitative Q/q , ci și de caracterul cursului de apă (viteza de curgere, turbulență și grad de aerare etc.). În râurile cu albie înguste și cu curs tumultuos, amestecul se face mult mai bine și mai repede decât în râurile late și cu curs lin. În aval de locul unde amestecul este complet, indicatorii sanitari de calitate a apei devin uniformi dacă nu intervin alte impurificări.

Greutatea specifică și vâscozitatea apei variază cu temperatura și cu concentrația în săruri minerale, influențând condițiile de amestec a apei uzate cu apele receptorului. Apa fără săruri are greutate specifică maximă la temperatura de 4°C , iar la apa cu săruri greutatea specifică crește liniar cu conținutul în aceste săruri. Vâscozitatea apei crește cu conținutul în săruri și scade cu temperatura.

Caracteristicile hidraulice ale albiei (debitul, adâncimea, lățimea, panta, viteza de curgere a apei, relieful patului albiei, sinuozitatea albiei etc.) constituie elemente de o deosebită importanță pentru evidențierea posibilităților de autoepurare ale apelor de suprafață.

Prin evacuarea apelor uzate în apele de suprafață, are loc un proces fizic de amestec al celor două fluide, proces care depinde, în mare măsură de caracteristicile hidraulice ale receptorului. Astfel, cantitatea de substanțe poluante de un anumit tip (în suspensie, minerale sau organice etc.), după amestec, se poate determina cu relația:

$$C_{am} = \frac{CQ + cq}{Q + q}$$

unde:

C_{am} – cantitatea de substanță poluantă de un anumit tip care se găsește în amestecul dintre apa uzată și a receptorului.

C = idem, în apa receptorului înainte de vărsarea apei uzate.

c = idem, în apa uzată.

Q = debitul receptorului, care reprezintă debitul mediu lunar minim anual, cu probabilitatea de 95%.

q = idem, al apelor uzate ($Q_{zi\ max.}$).

În zona de vărsare a apelor uzate se produce o diluare a acestora la început parțială și apoi completă, când amestecul dintre cele două fluide devine omogen.

Gradul de diluție corespunzător amestecului omogen este definit de raportul dintre debitul receptorului Q și debitul apelor uzate, fiind exprimat prin relația:

$$d = \frac{Q}{q}$$

Debitul apei de suprafață (al receptorului), Q , este așa cum s-a arătat debitul lunar minim anual, cu probabilitatea de 95%, mărimea acestuia fiind stabilită de organul de gospodărire a apelor care emite acordul pentru deversarea apelor uzate. Pentru unitățile economice care deversează ape uzate prin mai multe guri de vărsare, gradul de diluție se determină corespunzător debitului total evaluat.

Deoarece în zona de deversare a apelor uzate nu poate avea loc un amestec complet, în calcule nu trebuie considerat întregul debit al râului. Din acest motiv, diluția reală a apelor uzate la un moment dat, sau distanța față de punctul de deversare, va fi dată de relația de mai sus, corectată cu ajutorul unui coeficient, numit coeficient de amestec, care reflectă partea din apele receptorului ce se amestecă cu apele uzate în diferite secțiuni intermediare ale receptorului până la secțiunea de amestec omogen. Relația de calcul a diluției reale se prezintă sub forma:

$$d' = \frac{a \cdot Q}{q}$$

Coeficientul de amestec, a , prezintă valori subunitare care cresc pe măsură ce secțiunea de calcul a diluției este mai aproape de cea a amestecului complet, unde $a = 1$; produsul $a \cdot Q$ reprezintă debitul de diluție al receptorului. Cu cât este mai mare diferența dintre debitul apelor uzate și debitul receptorului, cu atât este mai mare distanța dintre locul de deversare a apelor uzate și locul unde se produce amestecul complet.

Coeficientul de amestec se determină cu formula stabilită de I. D. Rodziler:

$$a = \frac{1 - e^{-\alpha \sqrt[3]{L}}}{1 + \frac{Q}{q} e^{-\alpha \sqrt[3]{L}}}$$

în care:

α - este un coeficient care ia în considerare factorii hidraulici ai procesului de amestec;

L - distanța dintre succesiunea de evacuare a apelor uzate și secțiunea de calcul care se consideră la 1 km amonte de secțiunea de folosință.

Din această ecuație rezultă că, cu cât diluția (Q/q) este mai mare, cu atât amestecul se face mai greu, respectiv, a , are o valoare mai mică.

Coeficientul α se determină cu ajutorul expresiei stabilită de V. A. Frolov, sub forma:

$$\alpha = \xi \cdot \varphi \cdot \sqrt[3]{\frac{D_T}{q}}$$

în care:

ξ - coeficient ce caracterizează modul de evacuare a apei uzate în receptor; pentru evacuări concentrate, lângă lac, $\xi = 1,0$; evacuarea în talveg, în zona de viteze maxime, $\xi = 1,5$; evacuarea în talveg, prin intermediul instalațiilor de dispersie, $\xi = 3,0$.

ϕ - coeficient de sinuozitate al receptorului (raportul dintre distanța reală, după talveg și distanța în linie dreaptă între secțiunea de evacuare a apelor uzate și secțiunea de calcul);

D_T - coeficientul difuziei turbulente, care pentru râurile de șes, se poate obține din relația:

$$D_T = \frac{V \cdot H}{200}$$

În care:

V - viteza medie a receptorului în m/s;

H - adâncimea medie a receptorului, în m;

Distanța L_{am} în m, în care se realizează amestecul total al apelor uzate cu debitul receptorului se determină prin intermediul ecuației:

$$a = \frac{1 - e^{-\alpha \sqrt[3]{L}}}{1 + \frac{Q}{q} e^{-\alpha \sqrt[3]{L}}}$$

rezolvată în raport cu L , obținând următoarea expresie:

$$L_{am} = \left[\frac{2,3}{\alpha} \cdot \log \frac{aQ + q}{(1-a)q} \right]^3$$

Se constată că în secțiunea transversală, unde are loc amestecul complet, $a=1$, corespunde unei distanțe infinite. Din acest motiv, în calculele practice, se consideră $a = 0,7-0,8$, adică secțiuni transversale în care apa uzată se amestecă în procent de 70-80% cu debitul receptorului.

Pentru a favoriza realizarea unui amestec cât mai eficient și pe distanțe relativ mici a celor două feluri de apă, se recomandă soluția de evacuare prin dispersie a apelor uzate. În acest mod se crează condiții optime de desfășurare a procesului de autoepurare a receptorului care urmează a neutraliza poluanții determinați.

Factorii chimici

Factorii chimici acționează de obicei împreună cu cei fizici și biologici, fie simultan, fie succesiv, unii creând premisele pentru ceilalți. Un proces de degradare al substanțelor organice, de exemplu, poate fi început de către factorii biologici, continuat de cei chimici și desăvârșit tot de cei biologici.

Oxigenul este elementul cu cea mai mare importanță în realizarea procesului de autoepurare, în funcție de prezența și concentrația sa desfășurându-se descompunerea biochimică a substanțelor organice,

oxidarea unor substanțe minerale și popularea mediului cu organisme aerebe.

Regimul de oxigen al unui bazin de apă ne oferă o imagine clară asupra productivității biologice și a capacității sale de autoepurare. Dinamica aerării și dezoxigenării apei variază în funcție de mai mulți factori (vezi capitolul I) și în special de mișcarea apei.

Atâta timp cât cursul de apă conține suficient oxigen (prin fotosinteză și prin reacrare la suprafața apei), procesul de autoepurare se desfășoară în mod normal. Scăderea cantității de oxigen dizolvat în apă poate avea loc ca urmare a proceselor de respirație a organismelor acvatice, a proceselor de mineralizare a materiilor organice și ca rezultat al oxidării unor compuși chimici.

Dioxidul de carbon constituie sursa principală de carbon pentru sintetizarea substanțelor organice de către plante. Acest gaz se află în apă în stare liberă și combinat sub formă de carbonat și bicarbonat de calciu, între aceștia existând un echilibru.

Dioxidul de carbon acționează în cadrul fotosintezei (asimilația clorofiliană care se produce în straturile superioare ale apei, pe lângă absorbția de către plante a CO_2 și eliberare de oxigen, descompunerea hidraților de carbon în compuși simpli (cum ar fi carbon, amidon etc.) și în reacțiile chimice cu diferite substanțe poluante ajunse în receptor.

Mineralizarea materiilor organice în condițiile naturale – autoepurarea – se realizează mult mai încet ca în condiții artificiale. Astfel o reducere de 90% a CBO_5 necesită cca 10 zile în apa unui râu mare și adânc, în timp ce într-un bazin cu nămol activ sunt necesare 5 ore, iar într-un filtru biologic procesul se termină într-o oră.

Procesul de autoepurare mai este influențat și de alți componenți chimici ai apei, care contribuie la crearea condițiilor de viață ale organismelor acvatice sau favorizează unele reacții fizico-chimice și biochimice: fierul și manganul, azotul, fosforul, sulful, siliciul, magneziul, potasiul, aluminiul și unele oligoelemente.

Factorii biochimici

Procesele biochimice de transformare și descompunere a materiei organice sunt mult mai complexe și diverse. O serie de microorganisme (bacterii, ciuperci, etc.) participă la aceste procese, fiecare din ele fiind realizate de o anumită grupă de organisme. Complexitatea acțiunilor și interacțiunilor dintre diferitele grupe, duce la transformarea și dezintegrarea substanțelor organice, la scindarea moleculelor cu greutate moleculară ridicată și la mineralizarea lor. O serie de factori cum ar fi:

temperatura, insolația, pH-ul, tensiunea oxigenului din mediu, etc. influențează modul și intensitatea de descompunere a substanțelor organice. Astfel temperatura acționează după legea lui Van` Hoff, adică descompunerile se activează cu creșterea T , viteza reacțiilor chimice dublându-se la o creștere a acesteia cu 10°C .

Procesele de asimilare, fotosinteza, depind de lumină; un pH ridicat, scăzut sau mediu, condiționează existența anumitor organisme, astfel încât, cunoscând asociația microorganismelor se poate deduce pH-ul mediului lor vital. Tensiunea oxigenului, foarte importantă determină modul cum vor decurge transformările biologice ulterioare. Dacă oxigenul este abundent, procesele de descompunere vor avea loc pe cale aerobă; dacă acest gaz vital lipsește, descompunerile se vor face pe cale anaerobă, astfel că produsele de dezintegrare finală vor fi cu totul altele.

Procesele de autoepurare a apei se desfășoară în mod diferit și se evidențiază prin indicatori de asemenea diferiți, după cum este vorba de poluări cu substanțe organice ușor biodegradabile din apele rezidual menajere sau dimpotrivă cu substanțe greu biodegradabile, cum ar fi poluările cu reziduuri petroliere de fenoli, detergenți, etc.

Exemplificăm în cele ce urmează modul cum se desfășoară procesele de autoepurare a apei în urma poluării cu ape reziduale fecaloid - menajere. În cadrul OMS s-au efectuat cercetări care pot servi ca date de referință în cazul poluării fecaloid - menajere. Se constată că imediat în avalul descărcării apelor reziduale se produce o scădere marcantă a oxigenului solvit și concomitent o creștere foarte mare a cerinței biochimice de oxigen (Fig. 2.2). Oxigenul solvit atinge o valoare minimală după 2 zile și se restabilește progresiv pe măsură ce procesul de autoepurare progresează. Curba CBO_5 scade progresiv ca după circa 8-9 zile, urmând ca după o distanță parcursă de apă de 175 km să revină la valoarea anterioară deversării apelor reziduale; o comportare asemănătoare o înregistrează și valoarea oxigenului solvit.

Cantitatea mare de substanțe organice prezente la locul deversării (în punctul zero) stimulează multiplicarea bacteriilor care, pentru a crește și a se reproduce, consumă oxigenul dizolvat din apă. Aceasta explică scăderea oxigenului și creșterea cerinței biochimice de oxigen în prima fază, pentru ca în faza a doua, pe măsură ce materia organică este degradată în aceeași măsură oxigenul dizolvat să crească și CBO -ul să scadă. Datorită microorganismelor care după 3-4 zile de curgere a apei ating maximum de dezvoltare, materia organică este dezagregată în NH_3 , NO_2 și NO_3 fapt ce permite și efectuarea unor corelații și chiar a unor

prognoze privind valorile aproximative ale oxigenului solvit, ale CBO și ale diverselor faze ale procesului de mineralizare (NH_3 , NO_2 și NO_3).

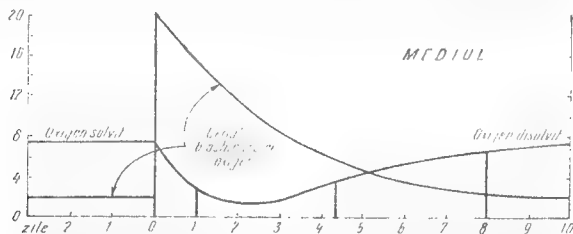


Fig. 2.2. Variațiile CBO și a oxigenului dizolvat dintr-un curs de apă supus poluării organice

Ținând cont de faptul că prezența azotului și fosforului în compoziția materiilor organice din apele reziduale stimulează creșterea și multiplicarea algelor, acestea din urmă vor prolifera în zonele în care s-a realizat autoepurarea, respectiv procesul de mineralizare a apei. Prezența nitraților, a oxigenului solvit și absența turbidității ca și a nămolului de fund (aceste două din urmă elemente fiind prezente imediat în aval de punctul zero al deversării), constituie un ansamblu de condiții propice dezvoltării algelor și înfloririi apei. În avalul deversărilor de ape reziduale menajere, se produc importante fluctuații ale populațiilor de organisme vegetale și animale. Astfel ciliatele, protozoarele, care se hrănesc cu bacterii, se vor multiplica pe conținutul acestor bacterii, iar rotiferele și crustaceele – principalele forme de viață animală microscopică dintr-un curs de apă – care sunt consumatoare de ciliate, se vor dezvolta în cele din urmă, luând locul ciliatelor (fig. 2.3.).

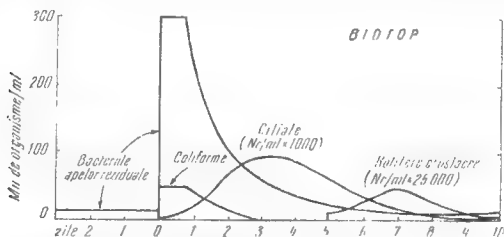


Fig. 2.3. Relațiile existente într-un curs de apă, între elementele regimului vegetal și cel animal

În zonele în care se dezvoltă rotiferele și crustaceele se dezvoltă și algele ca urmare a prezenței nitraților, a oxigenului dizolvat și a unei ape limpezi care stimulează fotosinteza. Succesiunea cantitativă și calitativă a populațiilor de organisme respectiv evoluția biocenozelor, reprezintă un proces real și ordonat deci previzibil în linii mari.

În fond este vorba de un veritabil lanț trofic care începe o dată cu biodegradarea materiei organice. Numărul speciilor de organisme cât și numărul indicatorilor din fiecare specie variază în raport de zonele de poluare și de autopurificarea apei. Astfel în zona de degradare și descompunere activă a materiei organice, vor predomina viermii de nămol; în zona de recuperare vor predomina chironomidele și cloportele, iar în zona de apă curată (unde procesul de mineralizare s-a desăvârșit), pot predomina – ca și în zona anterioară poluării insectele acvatice (fig. 2.4).

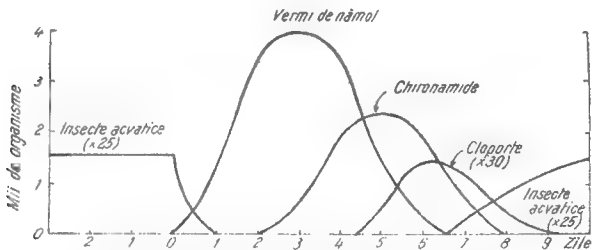


Fig. 2.4. Succesiunea diverselor specii de organisme într-un curs de apă poluat

Ca populație totală de organisme, în zona de degradare și descompunere, această populație este mai numeroasă dar compusă din puține specii, acestea din urmă scăzând foarte mult și brusc imediat în aval de punctul zero (punctul de deversare a apelor reziduale bogate în substanțe organice) pentru ca începând din zona de recuperare speciile să se diversifice apropiindu-se de situația normală din zona de apă curată anterioară poluării (fig. 2.5.).

Factorii biologici

Dacă factorii fizico-chimici intervin în diferite moduri în procesul de autoepurare, rolul cel mai important revine, fără îndoială, organismelor acvatice. Principalele grupe de organisme cu rol în procesul de autoepurare sunt bacteriile, protozoarele, plantele și animalele acvatice

etc. Ansamblul de organisme în suspensie din apele naturale care intervin pentru realizarea autoepurării poartă denumirea de plancton.

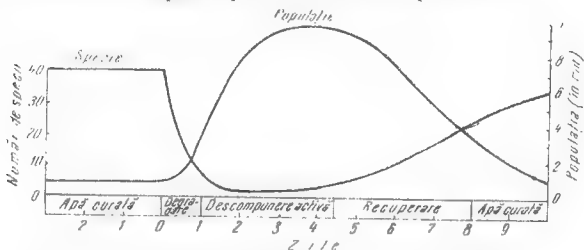


Fig. 2.5. Fluctuația numărului de specii de organisme după gradul de poluare a apei

Capacitatea de autoepurare depinde, în primul rând, de compoziția cantitativă și calitativă a biocenozelor. Între speciile care alcătuiesc biocenoza, pe de o parte, și între acestea și biotopul pe care îl populează, pe de altă parte, s-au dezvoltat numeroase interrelații, fluxul de materie și energie circulând printr-o complicată rețea de canale. Se ajunge, așadar, în timp la un anumit echilibru în ecosistem, când biocenoza a dobândit o structură mai mult sau mai puțin stabilă, când rețeaua de canale informaționale a căpătat o formă caracteristică. Este așa-numita *stare staționară* sau *stare de echilibru dinamic*, care caracterizează ecosistemele naturale neimpurificate.

Principalul mod de realizare a integralității în cadrul biocenozei îl constituie relațiile trofice. Speciile dominante formează lanțurile trofice principale, care imprimă biocenozei o anumită structură, iar speciile mai slab reprezentate formează lanțuri trofice secundare. După cum s-a arătat, în apele nepoluante lanțurile trofice principale alcătuiesc ciclul „mare”, iar lanțurile trofice secundare ciclul „mic”. În anumite situații, condiționate mai ales de abundența substanțelor organice alohtone, rețeaua trofică își schimbă structura, ciclul „mare” căpătând o importanță redusă sau dispărând chiar, iar cel „mic” ocupând primul loc în circulația materiei în sistem.

În cazul impurificărilor puternice și permanente, ca urmare a deversării de ape uzate cu conținut organic, are loc o deranjare a echilibrului biocenotic, a stării staționare. În zona de mare încărcare organică, zona polisaprobă, lipsesc, plantele verzi - veriga „producătoarelor” de materii organice, aceste materii fiind introduse în

sistem prin apele uzate respective. Lipsesc de asemenea și multe alte specii de organisme, care ocupă celelalte inele ale ciclului trofic „mare” - consumatori primari, secundari, terțiari. Prin urmare, a dispărut întregul ciclu trofic „mare”. În această zonă nu există decât microorganisme care în apele neimpurificate caracterizează ciclul trofic „mic”, adică bacterii, organisme bacterivore și organisme răpitoare. În subzona α -mezosaprobă, situația este puțin schimbată datorită apariției algelor verzi și albastre și a unor consumatori; rolul important este deținut mai departe tot de organismele heterotrofe descompunătoare, care formează ciclul „mic”. Abia în zona β -mezosaprobă și mai departe în zona oligosaprobă, când producătoarele capătă o dezvoltare mare, se restabilește situația normală de biocenoză, se reface complet ciclul „mare”, iar bacteriile, organismele bacterivore și saprofage ocupă un loc secundar.

Pe drept cuvânt, momentul principal în complicatele procese de autoepurare, este apariția „reducătoarelor” care valorifică sărurile minerale rezultate din descompunerea materiilor organice și energia luminoasă a soarelui pentru a sintetiza materia organică vie. Autoepurarea se desfășoară, prin urmare, în două faze distincte: *faza oxidativă* – prin procesele biochimice de oxido-reducere, cu ajutorul bacteriilor în care materiilor organice instabile sunt mineralizate, transformate deci într-o formă stabilă, cu producere de energie și *faza de sinteza organică* în care pe seama materiilor prime și a energiei solare se sintetizează materia organică, restabilindu-se astfel echilibrul biocenotic din ecosistem. În prima fază, rolul principal este jucat de organismele heterotrofe, în special bacterii, care realizează descompunerea substanțelor organice alohtone și autohtone, iar în a doua fază de organismele autotrofe, rare, care, pe seama sărurilor minerale și cu ajutorul energiei luminoase, sintetizează materia organică.

Evoluția relațiilor dintre biotop și biocenoză, ca și a relațiilor dinăuntrul biocenozei, se poate urmări la nivelul întregului ecosistem acvatic. În zona puternic impurificată apar succesiuni de populații bacteriene, fiecare acționând asupra mediului și transformându-l astfel încât să devină accesibil populației următoare; aceasta, la rândul său, continuă transformările biochimice, făcând posibilă dezvoltarea continuă a altor specii bacteriene. Când condițiile chimice devin favorabile, apar organisme bacterivore, îndeosebi ciliate, iar mai departe, în aval, consumatori de ciliate (rotifere, viermi, crustacee, larve de insecte, moluște etc.) până la ultimul nivel trofic, peștii. Pe măsură ce cantitatea de substanțe organice scade și cea de oxigen dizolvat crește, pe măsură ce și

celelalte condiții fizice și chimice ale mediului se îmbunătățesc (scăderea turbidității, dispariția unor compuși toxici rezultați din descompunerea materiei organice), numărul de specii crește și cel al indivizilor scade. În acest fel, biocenoza se diversifică, lanțurile trofice se alungesc, rețeaua ecologică se complică, iar integralitatea ecosistemului crește pînă la restabilirea unei biocenoze cu valoare ecologică asemănătoare (nu identică) cu cea existentă, în zona neimpurificată din amonte. Se spune, în mod obișnuit, că apa s-a *autoepurat*.

Întregul proces al autoepurării nu este altceva decât rezultatul final al unor complicate mecanisme cibernetice de autoreglare a echilibrului prin intermediul unor conexiuni directe și inverse, între care relațiile trofice reprezintă releul principal. Sensul conexiunilor directe dintr-un râu impurificat este destul de clar, apariția unei populații de organisme fiind determinată de populația precedentă (din amonte), care a creat condiții fizico-chimice de mediu și condiții trofice favorabile. Mai greu de descifrat este însă mecanismul conexiunilor inverse, care pot varia cu tipul de ecosistem (apă curgătoare sau stătătoare), cu tipul de impurificare și cu alți factori. Problema este controversată mai cu seamă în cazul apelor curgătoare în care fluxul de materie și energie are un singur sens, de la izvor spre vărsare, și în care biocenozele sunt atât de diversificate. Luând în considerare nu numai zona impurificată, ci întregul bazin hidrografic, se poate urmări și sensul conexiunilor inverse, prin care se realizează restabilirea echilibrului biologic în ecosistem.

Situația analizată se referă la impurificările cu caracter permanent, la deversările continue și relativ uniforme de ape uzate cu conținut organic. Dacă impurificarea este însă intermitentă și se repetă la intervale mari de timp, cum este cazul fabricilor de zahăr, atunci în râul receptor, în zona din aval de deversare a apelor uzate, se succed două biocenoze caracteristice - în perioada de odihnă a fabricii, o biocenoză de apă curată, iar în campania de fabricație, o biocenoză de apă poluată. Înlocuirea unei biocenoze cu alta cere un anumit timp, astfel că se vor întâlni două perioade de tranziție, una la începutul campaniei și alta la sfîrșitul ei. În perioadele de tranziție, biocenoza este reprezentată printr-un amestec de forme de apă curată și de apă poluată, deci o biocenoză instabilă. În aceste perioade se destramă vechea rețea trofică, se rup anumite legături, construindu-se treptat o rețea nouă cu alte populații de organisme, alte relații biologice, potrivit noilor condiții de mediu. Nu mai poate fi vorba deci de o biocenoză stabilă și echilibrată.

Se mai poate lua în considerație și altă situație întâlnită uneori în practica de protecție a apelor, și anume când un bazin este umplut cu apă

reziduală cu conținut organic; după ce a fost lăsată un timp oarecare să se autoepureze, apa este evacuată în râul receptor. S-a constatat că apele reziduale de la o fabrică de zahăr au pus în evidență existența unui proces dinamic de autoepurare care se desfășoară în timp. Apa bazinului respectiv se populează la început cu bacterii saprofite și diferite alte microorganisme caracteristice zonei polisaprobe. Prin activitatea acestora, substanțele organice sunt treptat descompuse, creându-se astfel condiții favorabile pentru alte populații de organisme ce caracterizează subzona α -mezosaprobă, iar după un timp îndelungat acestea sunt înlocuite parțial cu organisme caracteristice subzonei β -mezosaprobe. Are loc, prin urmare, o succesiune în timp a unor populații de organisme animale și vegetale caracteristice zonelor din sistemul saprobiilor. Se poate vorbi în această situație nu de „zone”, care se succed în spațiu, ci de „perioade” saprobe, care se succed în timp.

Este evident că în acest caz nu mai poate fi vorba de o biocenoză și de un biotop, ci de o succesiune de biocenoze care se înlocuiesc, în timp și care populează același bazin, în care însă condițiile din biotop sunt succesiv schimbate chiar prin activitatea biochimică a acestor populații de organisme. Procesul de autoepurare este deosebit ca formă, însă egal în conținut cu cel din apele curgătoare, în care impurificarea este continuă. În același spațiu, în cadrul aceluiași ecosistem, se succed deci nu numai populații variate de organisme, ci și condiții variate de mediu. Aici, restabilirea integralității sistemului are loc în timp, iar mecanismul de control, deși deosebit în aparență, are la bază tot strânsa interdependență dintre cele două componente ale acestuia, biotopul și biocenoza.

2.3.2. Principalele grupe de organisme cu rol în procesul de autoepurare

Bacteriile au rolul principal în procesul de autoepurare a apelor, restul organismelor, cu puține excepții, continuând transformările începute de bacterii, eventual stimulând unele dintre ele. În regiunile impurificate se întâlnesc bacterii care se dezvoltă în mod normal în apă sau în sol și bacterii provenite din tubul digestiv al omului.

Din punctul de vedere al nutriției, bacteriile se împart în autotrofe și heterotrofe.

Bacteriile autotrofe utilizează pentru hrană substanțe minerale. Carbonul necesar pentru sinteza glucidelor, lipidelor și protidelor îl iau din bioxidul de carbon, carbonați și bicarbonați. Cele care își iau energia necesară din oxidarea unor substanțe minerale se numesc *chemosintetice*,

iar cele care folosesc lumina soarelui ca sursă de energie se numesc *fotosintetice*. Acestea din urmă posedă în celula lor pigmenți verzi sau purpurii, asemănători cu clorofila.

Bacteriile heterotrofe au nevoie de materii organice ca sursă de carbon și de energie. În acest scop, ele utilizează hidrații de carbon și aminoacizii, care împreună cu sărurile minerale servesc la sinteza materiilor celulare. Aceste bacterii se împart în: *saprofite*, care utilizează materii organice moarte și care joacă rolul principal în procesul de autoepurare, și *parazite*, care se dezvoltă în corpul organismelor animale și vegetale și care apar numai întâmplător în apele poluate; unele sunt patogene, reprezentând un pericol pentru sănătatea omului, dar acestea, în general, nu pot supraviețui mult timp în afara organismului.

Unele bacterii din apă se dezvoltă în prezența oxigenului, iar altele în absența lui. Din acest punct de vedere se pot deosebi: *aerobe*, care au nevoie de oxigen liber și care joacă rolul principal în autoepurarea apelor, *anaerobe*, care utilizează în procesele lor metabolice oxigenul combinat, chimic (din sulfați, azotați etc.), și *facultativ aerobe*, care au posibilitatea să utilizeze atât oxigenul molecular, cât și cel combinat chimic. În procesele de autoepurare a apelor încărcate cu materii organice intervin toate aceste categorii de bacterii, activitatea unora fiind condiționată de activitatea altora, succedându-se într-o anumită ordine în funcție de natura substanțelor organice, cantitatea lor, condițiile fizico-chimice și hidrologice ale apei etc.

Asimilarea substanțelor organice de către bacterii se realizează prin procese de *degradare* și de *sinteză*, în care produșii rezultați sunt utilizați în construirea materiei celulare proprii. Sinteza celulară se realizează cu ajutorul energiei produse în procesele de degradare, procese care constau în reacții de oxidare în cadrul respirației celulare. Respirația celulară constă dintr-o serie de dehidrogenări și din combinarea hidrogenului rezultat cu un acceptor, care în respirația aerobă este oxigenul dizolvat, liber, iar în respirația anaerobă o substanță oarecare.

Bacteriile aerobe sunt deci organisme care au posibilitatea de a activa oxigenul molecular ca acceptor de hidrogen, iar bacteriile anaerobe sunt adaptate să activeze în acest sens o altă substanță (ionul sulfat, azotat etc). Bacteriile facultativ aerobe pot utiliza ambele mecanisme.

Aceste reacții complexe de descompunere a materiei organice se realizează cu ajutorul *enzimelor*, care în cantități mici pot produce și accelera anumite reacții specifice - hidrolize, oxidări, reduceri -, facilitând transformarea substanțelor organice complexe și insolubile în produși simpli, solubili.

Enzimele sunt de natură proteică și sunt influențate de temperatură, pH și substanțe toxice. Unele sunt intracelulare (*endoenzime*), iar altele extracelulare (*exoenzime*). Materiile organice cu structură moleculară complexă și care nu pot difuza prin membrana celulară sunt mai întâi descompuse cu ajutorul exoenzimelor în produși simpli, care pot străbate membrana celulară, și apoi sunt folosite în scop plastic și energetic. De asemenea, materiile organice solide sunt mai întâi solubilizate și descompuse cu ajutorul exoenzimelor și apoi încorporate în celulă.

După funcția pe care o îndeplinesc, se deosebesc mai multe grupe de enzime: *esteraze*, *carboxidaze*, *proteaze*, *amilaze*, *deamilaze*, *decarboxilaze*, *oxidaze*, *dehidrogenaze* etc.

Asociate cu enzimele sunt *coenzimele*, substanțe anorganice complexe cu rol important în activitatea metabolică. Spre deosebire de enzime, au moleculă mai mică, sunt termostabile și dializabile.

Importanța bacteriilor în procesele de descompunere a materiei organice se datorește și numărului lor foarte mare, rezultat al vitezei de reproducere în mediul nutritiv, și, în consecință, al suprafeței lor mari de acțiune. În comparație cu masa corpului, suprafața bacteriilor este foarte mare. Dacă la 1 kg din greutatea corpului omenesc revin 0,04 m² suprafață corporală, la 1 kg bacterii revin 1000 m² suprafață, deci de 100 000 de ori mai mult decât la om.

Ritmul și eficiența proceselor de descompunere bacteriană a materiei organice depind în mare măsură de factorii de mediu. Bacteriile sunt sensibile față de oscilațiile termice, de chimismul apei, de lumina solară etc. Majoritatea bacteriilor rezistă la temperaturi mai ridicate decât cele întâlnite în mod obișnuit în apele de suprafață, dar condițiile optime în care activitatea metabolică se poate desfășura în mod corespunzător au limite restrânse, adaptarea lor la modificări termice necesitând un timp îndelungat. Bacteriile suportă un spectru relativ îngust al pH-ului (între 5,5 și 8,5), iar diferite substanțe toxice le inhibă activitatea sau le pot ucide. Lumina solară, îndeosebi razele ultraviolete, și radiațiile substanțelor radioactive sunt bactericide.

2.3.3. Procese aerobe și anaerobe în autoepurarea apelor

S-a arătat că în autoepurare descompunerea materiilor organice poate avea loc în mediu aerob sau anaerob. În zona polisaprobă au loc procese bacteriene de descompunere anaerobă a materiilor organice, caracterizate prin apariția unor produși intermediari toxici cu miros greu, care se pot acumula în apă sau pot ieși în atmosferă. Pe măsură ce apa se îmbogățește în oxigen dizolvat, provenit din atmosferă sau produs prin

fotosinteză, adică în zonele mezosaprobă și oligosaprobă, se dezvoltă procese de descompunere aerobă a materiilor organice, în care, pe lângă bacterii, participă și alte specii de organisme animale și vegetale. În descompunerea aerobă, materiile organice sunt parțial consumate pentru sinteza de materie celulară, parțial mineralizate, fără apariția de produși intermediari urât mirositori.

Între procesele de anaerobioză și aerobioză există legături reversibile. Uneori, pe fundul apei, în mărul bogat în substanțe organice, au loc procese anaerobe, iar în stratul de apă de deasupra procese aerobe.

Treapta anaerobă a autoepurării constă din următoarele transformări mai importante:

- degradarea proteinelor, a hidraților de carbon și a grăsimilor în compuși mai simpli;
- transformarea ureei în compuși de amoniu;
- reducerea sulfaților la hidrogen sulfurat iar a azotaților la azotiți, azot și amoniac.

Descompunerea proteinelor, în condiții anaerobe, proteinele se degradează în peptone, polipeptide până la aminoacizi, care se descompun mai departe, dând naștere la diferiți produși în diferite condiții de mediu: acizi grași, amine, fenoli, crezoli, indol, scatol, mercaptan, hidrogen sulfurat, amoniac, metan, acid carbonic etc.

Dintre bacteriile saprofite care intervin în aceste decompuneri mai importante sunt: *Bacillus subtilis*, *B. mesentericus*, *B. mycoides*, *B. vulgaris* (= *Proteus vulgaris*), *B. putrificus*, *B. coli*, *Pseudomonas fluorescens*.

Descompunerea hidraților de carbon. Cea mai bine studiată, este descompunerea celulozei, constituent principal al celulei vegetale. În descompunerea celulozei pot fi deosebite următoarele faze principale:

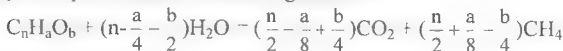
- hidroliza celulozei în celobioză;
- descompunerea celobiozei în glucoză;
- transformarea glucozei în acid tartric;
- formarea diferiților produși finali, care variază după formele de fermentare.

Există o complexitate de procese, unele decurgând în paralel și influențându-se reciproc, altele succedându-se într-o anumită ordine. Așa se face că, acționând un număr mare de bacterii, din aceeași substanță inițială pot rezulta produși finali diferiți după speciile de bacterii respective și după condițiile de mediu. În anumite condiții pot rezulta ca produși finali: bioxid de carbon, hidrogen, acid acetic, acid butiric și acid formic, iar în alte condiții pot să apară bioxid de carbon, metan, acid

acetic, acid butiric sau alteori metan, hidrogen, bioxid de carbon, acid acetic.

Fermentarea metanică. S-a văzut că, atât din descompunerea anaerobă a celulozei, cât și a proteinelor, poate rezulta metan. Substanțele organice pot fi în așa fel descompuse, încât produsul final să fie metanul și bioxidul de carbon. Toți acizii grași inferiori, alcoolii, cetonele, în condiții anaerobe, pot fi atacați de metanobacterii cu producere de metan. În mediul organic de pe fundul lacurilor eutrofe, în toate apele poluate cu substanțe organice, în nămolul depus pe fundul bazinelor decantoare etc., au loc procese de fermentare anaerobă cu producere de metan și bioxid de carbon.

Reacția (după Buswell și Mueller, citați de Klein, 1962) s-ar desfășura după următoarea formulă generală:

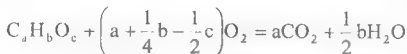


Metanobacteriile reclamă pentru dezvoltarea lor prezența a mici cantități de hidrogen sulfurat și azot. Unele substanțe toxice (Cu, Zn, Ni, Cr etc.) însă inhibă procesul de fermentare metanică, scăzând producția de metan.

Dintre speciile de metanobacterii, cele mai bine studiate sunt: *Methanobacterium suboxydans*, care poate să oxideze numai acizii butiric, valerianic, caproic în acid acetic și acid propionic, și *Methanobacterium propionicum*, care poate transforma acidul propionic în acid acetic.

Treapta aerobă a autoepurării. Dacă în treapta anaerobă acționează exclusiv bacteriile, în treapta aerobă sunt implicate toate grupele de organisme, rolul principal revenind însă tot bacteriilor.

Descompunerea materiei organice are loc până la mineralizarea ei completă, pînă la bioxid de carbon și apă, după următoarea ecuație generală:



Dacă în moleculă se află azot, atunci acesta va fi transformat în amoniac și, mai departe în azotați, iar dacă se află sulf sau fosfor, vor apărea prin oxidare sulfati și, respectiv, fosfați. În acest fel, în procesele acrobe, oxidarea substanțelor organice este completă, fără apariția unor produși intermediari nocivi. Acesta este cazul protidelor, glucidelor, lipidelor și altor substanțe întâlnite frecvent în apele uzate.

Sunt totuși unele substanțe care nu se oxidează complet sau nu se oxidează de loc pe cale biochimică. Așa este cazul diferiților produși de

sinteză organică, care au și o acțiune nocivă asupra florei și faunei acvatice, cum sunt unii detergenți și pesticide. De asemenea, lignina este foarte rezistentă la oxidarea în apă, timpul său de înjumătățire fiind de 3-6 luni.

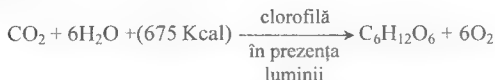
Fenolii, dimpotrivă, deși au o acțiune toxică asupra organismelor, la concentrații mici sunt descompuși, constituind chiar o sursă de hrană pentru unele specii de bacterii. Se cunosc specii de *Micrococcus*, *Pseudomonas*, *Vibrio* și *Nocardia* care oxidează compușii fenolici. S-a observat descompunerea următoarelor concentrații de fenoli într-o aerare de 48 de ore cu bacterii din genul *Nocardia*: 2 000 mg/l fenol, 1100 mg/l rezorcinol, 1000 mg/l chinol, 800 mg/l pirocatechină, 600 mg/l pirogalol.

În practica protecției apelor, randamentul cel mai mare de epurare a apelor uzate cu conținut organic îl dau instalațiile biologice, care se bazează pe procese aerobe: biofiltrele și aerotancurile. Neformându-se amoniac, hidrogen sulfurat ori alți produși intermediari de descompunere nocivi, acestea mai au avantajul că nu degajă mirosuri grele în zonele stațiilor de epurare respective.

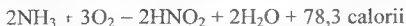
2.3.4. Ciclurile principalelor elemente chimice în cursul autoepurării

Ciclul carbonului. Substanțele organice existente în mod normal în apele de suprafață sau introduse prin apele uzate industriale și menajere sunt oxidate de către bacteriile aerobe în prezența oxigenului dizolvat cu producere de bioxid de carbon, care este neutralizat parțial de către elementele bazice, sodiu, calciu, magneziu etc., în carbonați și bicarbonați.

Bioxidul de carbon liber sau cel din bicarbonați și carbonați este luat de către plantele clorofiliene, care, cu ajutorul energiei luminoase, sintetizează substanțe organice - hidrați de carbon, grăsimi etc. - și elimină oxigen:



Ciclul azotului. Materiile organice, care conțin în molecula lor azot, se descompun pe cale aerobă sau anaerobă cu producere de amoniac. Acesta este oxidat de către bacteriile aerobe mai întâi în nitriți și apoi în nitrați, prin așa-numitul proces de nitrificare, realizat de specii de bacterii din genurile *Nitrosococcus* și *Nitrosomonas*, care realizează prima fază a procesului, și de specii de *Nitrobacter*, care realizează a doua fază.



Aceste reacții se succed rapid. Printre factorii care le condiționează sunt: prezența fosfaților ca material nutritiv pentru bacterii, prezența oxigenului dizolvat și prezența unei baze (de exemplu sodiu sau calciu) pentru neutralizarea acidului azotos și azotic.

Bacteriile azotoase sunt autotrofe și își procură energia necesară fenomenelor vitale din oxidarea substanțelor anorganice. Sunt foarte sensibile față de acțiunea substanțelor toxice; concentrațiile slabe de fier sau de mangan le inhibă sau chiar le împiedică complet dezvoltarea.

Nitrații formați servesc ca hrană plantelor care îi utilizează pentru construirea substanțelor celulare. În mediu anaerob sau în prezența unor cantități foarte mici de oxigen, nitrații sunt reduși mai întâi în nitriți și aceștia în amoniac. Acest proces de denitrificare este produs de către bacteriile nitrat-reducătoare în prezența materiilor organice. În unele împrejurări, în acest proces pot lua naștere și oxid nitros, și azot liber; azotul liber poate fi luat de către *Azotobacter* sau în anumite condiții de către algele albastre.

În procesele de nitrificare și de denitrificare mai pot lua naștere unii produși intermediari, ca hidroxilamina (NH_2OH) și acidul'hipoazotos ($\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$).

Nitrificare:



Denitrificare:



Ciclu sulfurii (fig. 2.6). În bazinele acvatice, bacteriile pot utiliza sulfurul din săruri (de exemplu gips) și din substanțele proteice cu conținut de sulf.

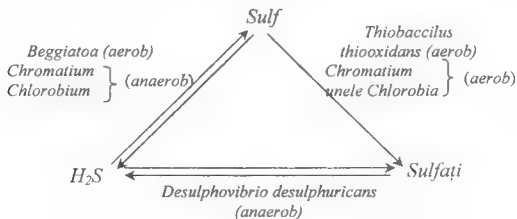


Fig. 2.6. Ciclul bacterian al sulfurii

În condiții aerobe, substanțele proteice sunt descompuse, dând sulfați, care persistă în apă atât timp cât există oxigen dizolvat, și azotați, care să prevină reducerea sulfaților la hidrogen sulfurat.

La aceste transformări iau parte mai multe specii de bacterii sulfuroase:

➤ *Bacterii sulfat-reducătoare*. Cea mai studiată este bacteria anaerobă *Microspira (Desulphovibrio) desulphuricans*, care produce hidrogen sulfurat din sulfați în prezența unui agent reducător, care este materia organică (hidrați de carbon, alcooli, aminoacizi etc.) în mediu slab alcalin (pH = 7-8) și la o temperatură relativ ridicată. O altă condiție este lipsa nitraților. Ca produși ai metabolismului mai pot apărea acizi organici și bioxid de carbon. Hidrogenul sulfurat, în contact cu compușii feroși, dau sulfura feroasă (FeS), de culoare neagră, caracteristică mîlului de pe fundul apelor puternic poluate.

➤ *Sulfobacteriile oxidante* sunt bacteriile ce oxidează hidrogenul sulfurat pe cale aerobă în sulf liber, care se depune în celulă sub formă de granule:



Bacteria tipică acestei categorii este *Beggiatoa alba*, caracteristică, zonei polisaprobe, de forma unor filamente mobile, incolore, ce conțin în celule granule de sulf. Pe fundul râurilor puternic poluate formează văluri fine, albe.

Dintre bacteriile fotosintetice, autotrofe, mai există și altele care oxidează hidrogenul sulfurat în sulf pe cale anaerobă, în prezența luminii solare, folosind bioxidul de carbon ca sursă de carbon și săruri minerale de azot, fosfor, potasiu, magneziu, după ecuația:

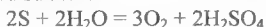


Din această categorie fac parte *Chromatium*, bacterie purpurie, și *Chlorobium*, care conține pigmenți asemănători cu clorofila. Aceste bacterii pot duce și mai departe procesul de oxidare a hidrogenului cu formare de acid sulfuric.

➤ *Bacteriile care oxidează sulful în sulfați* pot reacționa fie anaerob, în prezența luminii, cum sunt *Chromatium* și *Chlorobia*:



sau aerob, cum sînt bacteriile din grupa *Thiobacilli*, care îl oxidează în acid sulfuric:



Cea mai importantă din acest grup este *Thiobacillus thiooxidans*, bacterie autotrofă care utilizează bioxidul de carbon liber ca sursă de carbon și substanțe organice. Se dezvoltă în mediu puternic acid (pH=1-6) și poate oxida sulful până la concentrații mari de acid sulfuric. Poate de asemenea să oxideze tiosulfatii în sulfatii:



Ciclu fosforului. Fosforul este o substanță biogenă, care se află în apele naturale sub formă organică și anorganică, ca ortofosfați, M_3PO_4 , $\text{M}_3^{''}(\text{PO}_4)_2$ și $\text{M}_3^{'''}(\text{PO}_4)_3$. În apele naturale, fosforul se află în proporție de circa 0,16 mg/l, exprimat în P_2O_5 , iar în apele uzate fecaloid-menajere în concentrații mai mari. Prin descompuneri bacteriene aerobe ale compușilor organici ai fosforului se formează fosfați. Se cunosc și bacterii care reduc fosfații în fosfiți și hipofosfiți.

Fosfații sînt necesari vieții plantelor, stimulând dezvoltarea algelor și a macrofitelor. Una din cauzele „înfloririi” apelor este prezența unor cantități ridicate de fosfor în apă.

Ciclu fierului. Fierul poate exista în apă fie în formă solubilă, ca săruri feroase și ferice sau complecși coloidalii organici și anorganici, fie în formă insolubilă, ca hidroxid feric, fosfat feric etc. și ca fier legat organic.

Se cunosc numeroase specii de ferobacterii autotrofe, heterotrofe sau mixotrofe. Formele autotrofe iau energia necesară proceselor metabolice din oxidarea fierului bivalent în fier trivalent. Această transformare are loc cu ajutorul unor enzime bacteriene. Din procesul de oxidare rezultă o cantitate mică de energie:



Compușii bivalenți de fier sunt oxidați în celula bacteriană, trecuți în compuși trivalenți sub formă coloidală și eliminați. Acest hidrosol în contact cu mediul acvatic bogat în electroliți, se transformă în hidrogel, care precipită sub formă de sediment brun-roșcat.

Dintre bacteriile feruginonse mai răspândite sunt: specii de *Leptothrix*, *Crenothrix*, *Gallionella*, *Siderobacter*, *Naumaniella*, *Siderococcus* etc.

Protozoarele, într-o diversitate și densitate variată, însoțesc întotdeauna bacteriile în apele impurificate cu substanțe organice. Dintre ele, mai importante în procesele de autoepurare sunt ciliatele și flagelatele, care au de altfel mulți reprezentanți în sistemul saprobiilor.

Unii autori consideră că protozoarele au un rol esențial în procesul de autoepurare, alții le acordă o importanță secundară.

S-a observat că bacteriile singure, fără prezența protozoarelor, sunt în măsură să ducă până la capăt procesul de epurare a unei ape cu conținut de materii organice. Pe de altă parte, este dovedit că protozoarele singure nu pot realiza epurarea apei, însă împreună cu bacteriile grăbesc acest proces. Ele au de asemenea un rol în destrămarea flocoanelor ce se formează în apele impurificate, respectiv în absorbția coloizilor. În acest fel regenerează particulele de nămol, măbind puterea lor de absorbție și grăbind procesul de descompunere a materiilor organice de către bacterii.

Protozoarele sunt, de asemenea, consumatoare de detritus, înglobând în corpul lor particule organice, ele joacă un rol important la limpezirea apei. Sunt și forme care se hrănesc cu substanțe coloidale (ciliatul *Carchesium polypinum*), și altele (ca *Glaucoma*, specii de *Paramaecium* etc.), care ingeră chiar materii solvite când acestea conțin aminoacizi și vitamine.

Mulți autori consideră că cea mai mare importanță a protozoarelor ar consta în ingerarea de bacterii. În acest fel, ele ar contribui la menținerea unui echilibru biologic în populațiile respective, împiedicându-le să atingă saturația numerică. În aceste condiții, activitatea metabolică a bacteriilor ar fi stimulată și menținută la un nivel ridicat.

Macronevertebratele au o importanță multiplă. Luând în considerare, în primul rând, rolul lor negativ, în calitate de consumatoare de oxigen prin respirație, s-a demonstrat că acest consum nu are un rol important în economia generală a râului, neafectând echilibrul general al acestuia.

Unele macronevertebrate, spongierii, brizoarele și lamelibranhiatele îndeplinesc un rol de *filtrare a apei*, reținând particulele solide și contribuind astfel la limpezirea apei și chiar la o modificare fizico-chimică a acesteia. Astfel, spongierul *Leucandon aspera*, de 7 cm lungime, filtrează în 24 de ore 22.4 l apă, iar *Spongila lacustri*, de 6-7 cm lungime, filtrează în același interval de timp 3 l apă. Scoica comună poate filtra pe zi 40 l apă, iar scoica americană, *Lampsilis lactcolus*, filtrează în 42 min 1 l apă.

Macronevertebratele mai îndeplinesc și rolul de aerare și de irigare a mълului. Tubificidele și larvele de chironomide (*Chironomus riparius*, *C. plumosus*) iau mълul din adâncime, bogat în substanțe organice, și îl transportă la suprafață într-o stare de mineralizare mai mult sau mai puțin avansată, favorizând astfel pătrunderea apei cu oxigen și cu organisme aerobe în masa lui. Din acest punct de vedere, tubificidele sunt de 100 de ori mai active decât chironomidele. Substanțele solubile în apă și cele gazoase rezultate din descompunerea anaerobă a mълului ies mai ușor la

suprafață din straturile adânci când acestea sunt populate cu larve de chironomide.

Unele organisme animale bentale îndeplinesc și rol de *stabilizatori ai mълului*. Prezența larvelor de chironomide, care își construiesc tubușoare din mъл, influențează viteza de curgere a apei. Mълul populat cu larve este mai greu răscolit de curentul apei decât cel nepopulat. Tubificidele par să fie mai puțin capabile să stabilizeze mълul.

De asemenea, unele nevertebrate îndeplinesc rolul de *consumatori de mъл organic*. Astfel, în estuarul Tamisei, populat cu circa 400 de tubificide/m², acestea consumă 100-200 g mъл/m²/zi (substanță uscată).

În general aceste animale au și rol indirect, prin distrugerea substanțelor organice care alcătuesc verigi ale lanțului trofic.

Plantele clorofiliene au un rol foarte important în procesul de autoepurare a apelor ca *producătoare de oxigen*, ca *agenți activi în metabolizarea substanțelor organice* și îndeplinesc un *rol complementar în diferite procese care concură în autoepurare*.

Majoritatea algelor, inclusiv diatomeele, sunt capabile să absoarbă substanțe organice în stare solvită și să prelucreze anumiți produși intermediari rezultați din descompunerea protidelor: peptone, aminoacizi, uree, acizi grași, pe de altă parte, folosind sărurile minerale pentru hrană, îndeosebi fosfați și azotați, plantele autotrofe pot concura la restabilirea echilibrului chimic din ape.

În acest context, s-a propus introducerea celei de-a treia trepte de epurare a apelor reziduale, reprezentată prin iazuri biologice în care, datorită activității plantelor, să se elimine excesul de săruri nutritive de azot și fosfor, care altfel, ajunse în emisar, ar putea produce fenomenul de „înflorire” a apei, cu unele consecințe negative. Unele plante sunt capabile să înmagazineze în țesuturile lor cantități de metale grele (Cu, Zn, Ni), contribuind astfel la detoxifierea apei.

Macrofitele, dezvoltate abundant în apele stătătoare și în râurile cu un curs domol, acționează ca adevărate filtre, care rețin particulele organice solide depuse pe suprafața lor. Aceste substanțe sunt mai ușor supuse acțiunii bacteriilor, care folosesc în acest scop oxigenul pus în libertate prin fotosinteza plantelor. De asemenea, plantele servesc ca hrană și loc de adăpost pentru mulțimea animalelor mărunte - crustacee, larve de insecte, moluște, viermi etc., care își aduc aportul lor în procesul de autoepurare.

Rolul cel mai important al plantelor verzi în autoepurare este în oxigenarea apei. Dacă în apele curgătoare procesul de oxigenare se realizează mai ales prin difuzarea aerului atmosferic, în cele stătătoare

rolul principal revine plantelor clorofilene, cu atât mai mult cu cât oxigenul, fiind eliminat de către plante în bule foarte mici, se dizolvă mai ușor în apă. Pe de altă parte, plantele submerse contribuie la mărirea zonei de contact dintre apă și aer, iar prin parenchimul lor favorizează pătrunderea în apă a unei mari cantități de aer atmosferic.

Însemnătatea plantelor în procesul de aerare a apei depinde de densitatea acestora, de perioada lor de vegetație și de alți factori ai mediului. În faza de creștere, plantele produc creșterea considerabilă a conținutului de oxigen, iar în perioada de descompunere a acestora, are loc o pierdere de oxigen în bazinul de apă respectiv. În orice caz, plantele reprezintă un beneficiu în bilanțul general din sistemul râurilor, deoarece producerea oxigenului are loc în anotimpul călduros al anului, când debitele cursurilor de apă sunt mici și temperatura ridicată, pe când consumul de oxigen, ca urmare a putrezirii lor, se petrece toamna și iarna, când temperatura este scăzută și debitele sînt. mai mari.

2.3.5. Dinamica dezoxigenării și reaerării apei în procesul de autoepurare

Dezvoltarea economiei a atras după sine și problema impurificării apelor care a căpătat un caracter tot mai complex datorită diversității substanțelor chimice evacuate de industrie ca principală sursă de impurificare.

Substanțele organice insolubile, după cum s-a arătat, respectiv suspensii, detritus, sunt în cea mai mare parte consumate de organismele saprofage; dintre cele dizolvate în apă, o parte sunt luate direct de către unele alge și protozoare, iar cele mai multe sunt descompuse de către bacterii prin procese biochimice.

La baza proceselor de descompunere a substanțelor organice se află oxigenul, elementul necesar în procesul de autoepurare. În mediul anaerob, descompunerile sunt incomplete, oprindu-se la produșii intermediari care se oxidează ulterior, o dată cu schimbarea condițiilor de mediu.

Într-o apă, în fiecare moment este consumată în aceste procese o cantitate de oxigen, dar în același timp apare o altă cantitate prin difuzia din atmosferă sau prin fotosinteză. Deci, concentrația de oxigen dizolvat existentă într-un punct al bazinului acvatic reprezintă rezultatul final al acestor două fenomene antagoniste - oxigenarea și dezoxigenarea -, iar variațiile oxigenului dizolvat și ale consumului biochimic de oxigen în diferite puncte ale bazinului pot da o imagine concludentă asupra dinamicii procesului de autoepurare.

În zona de mare încărcare organică a unui râu, zona polisaprobă, intensitatea procesului de dezoxigenare poate depăși într-un anumit punct - punctul critic - intensitatea reaerării și în acest caz acolo au loc procese anacrobe de descompunere a materiei organice. Treptat, procesul de reaerare ajunge din urmă și îl depășește pe cel de dezoxigenare, în bazin reinstalându-se din nou procesele aerobe.

Dezoxigenarea apei

Consumul biochimic de oxigen este rezultatul unui șir lung de reacții oxidative, a căror viteză și intensitate sunt variabile. Există un *consum imediat de oxigen*, care se petrece în câteva minute sau în câteva ore și care se datorește prezenței unor substanțe reduse, ușor oxidabile, și un *consum îndelungat de oxigen*, rezultatul unor procese biochimice produse cu ajutorul bacteriilor. Acest ultim proces formează ceea ce se cheamă *consumul biochimic de oxigen (CBO)*.

Oxidarea biochimică se face în două faze:

- *faza carbonului*, care se petrece în circa 20 de zile, corespunde oxidării compușilor cu carbon, cu producere de bioxid de carbon, și a compușilor cu azot, cu producere de amoniac;

- *faza de nitrificare*, în care procesul esențial constă în transformarea amoniacului în nitriți și nitrați. Aceasta începe cu puțin înainte de terminarea primei faze și durează un timp foarte lung (fig. 2.7).

Mai bine studiată este prima fază a consumului de oxigen, în care se poate considera că întreaga cantitate de substanță organică a fost consumată.

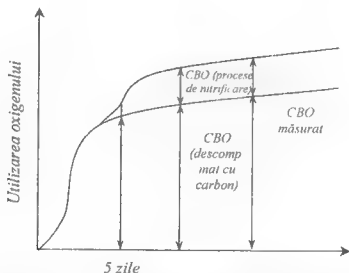


Fig. 2.7. Efectul nitrificării în testul CBO₅
(după McKinney, 1962)

Viteza de scădere a concentrației materiilor organice în prima fază, în prezența oxigenului în exces și a bacteriilor, urmează legea reacțiilor

monomoleculară, adică viteza de reacție este proporțională în fiecare moment cu concentrația substanței din mediu care reacționează. În cazul de față, se poate spune că viteza oxidării biochimice a materiei organice este proporțională cu concentrația de materie organică neoxidată, exprimată prin oxidabilitate, sau că viteza de scădere a concentrației materiei organice este în fiecare moment proporțională cu cantitatea de materie existentă (regula lui Phelps).

Phelps (1962) a ajuns la două formule de exprimare matematică a scăderii concentrației substanței organice în apă în timpul autoepurării:

$$L_t = L_0 \cdot 10^{-k_1 t} \quad (1)$$

în care:

L_0 - concentrația materiilor organice biodegradabile din apă la începutul procesului;

L_t - concentrația materiilor organice biodegradabile rămase în soluție la timpul t ;

k_1 - constanta de dezoxigenare, valoare ce caracterizează viteza consumului de oxigen de către materiile organice din apă; ea poate fi determinată experimental;

t - timpul, în zile, în care are loc consumul de oxigen.

Cu ajutorul acestei formule se poate calcula conținutul în substanțe organice, exprimat prin consumul biochimic de oxigen al apei impurificate de cercetat în orice moment, adică L_t , dacă se cunosc valoarea inițială a consumului de oxigen L_0 și viteza acestui proces k_1 .

Pornind de la formula de mai sus, s-a dedus o altă formulă:

$$X_t = L_0 (1 - 10^{-k_1 t}), \quad (2)$$

în care:

X_t - consumul biochimic de oxigen după timpul t .

S-a arătat că $L_t = L_0 \cdot 10^{-k_1 t}$, în care L_0 este concentrația materiilor organice la începutul procesului. În acest caz, cantitatea de oxigen folosită, la începutul procesului (X_t) va fi egală cu concentrația materiilor organice, care este echivalentă cu consumul total de oxigen (L_0), din care se scade concentrația de substanțe organice rămase în soluție după timpul (t), adică (L_t):

$$X_t = L_0 - L_t \quad (3)$$

Înlocuind pe (L_t) din formula (1), se obține:

$$X_t = L_0 - L_0 \cdot 10^{-k_1 t} = L_0 (1 - 10^{-k_1 t})$$

Formulele de mai sus exprimă legea aceluiași proces, a consumului biochimic de oxigen, pe care îl caracterizează din două puncte de vedere

diferite. Între X_t și L_t există, după cum se poate vedea din ecuația (3), o relație de proporționalitate inversă.

Consumul biochimic de oxigen este influențat de factori biologici și de unii factori fizici și chimici. Experimental s-a constatat că în multe cazuri oxidarea materiei organice în mediile acvatice urmează legea reacțiilor chimice monomoleculare. Viteza reacției este determinată de factorii biologici, și anume de dezvoltarea microorganismelor, care, la rândul său, este condiționată de cantitatea substanțelor organice. În esență, consumul de oxigen depinde de viteza de înmulțire a bacteriilor aerobe. Însă, pentru ca această viteză să rămână constantă până la epuizarea materiei organice, sunt necesare asigurarea creșterii normale a bacteriilor, un echilibru între bacterii și organisme consumatoare de bacterii, absența substanțelor toxice, o reacție neutră a mediului și prezența substanțelor chimice biogene.

Valoarea lui k_1 la 20°C este de 0,07 - 0,13. Alți cercetători au găsit însă valori diferite, cuprinse între 0,08 și 0,25. Unii autori obțin valori diferite ale lui k_1 . Cauzele variației lui k_1 , pot fi natura substanțelor organice și condițiile de mediu hidrologic (viteza de curgere a apei, adâncimea), fizico-chimice (temperatura, compoziția chimică a apei) și biologice (compoziția biocenozelor).

În procesul de autoepurare, constanta k_1 poate fi admisă cu valorile admise în tabelul 2.4, stabilite pentru apele de suprafață, cu diferite regimuri hidraulice, deoarece influența temperaturii asupra vitezei consumului de oxigen este hotărâtoare, toate calculele vor fi conduse conform relațiilor prezentate anterior; dacă temperatura apei nu diferă mai mult cu $1-2^{\circ}\text{C}$ față de temperatura de 20°C , se poate neglija influența temperaturii asupra procesului de autoepurare organică.

Tabel 2.4
Valorile vitezei consumului de oxigen pentru diferiți emisari

Tipul emisarului	Valoarea k_1 (zile ⁻¹)
Apa de suprafață cu debite și adâncimi mari	0,1
Apa de suprafață cu debite mari și impurificare puternică	0,15
Apa de suprafață cu debite medii	0,20-0,25
Apa de suprafață cu debite mici	0,3
Apa de suprafață cu debite mici și viteze mari	0,6

Reaerarea apei

După cum s-a arătat, concentrația oxigenului din apă la un moment dat este rezultatul a două fenomene simultane și opuse: consumul de oxigen de către substanțele organice și refacerea rezervelor de oxigen din aerul atmosferic și din asimilația clorofiliană. Oxigenul existent în apă înainte de primirea apelor uzate, constituie prima sursă de reoxigenare de care trebuie să se țină seama în calculele privind autoepurarea organică. Această cantitate de oxigen este limitată de concentrația la saturație, care, la rândul ei, depinde în primul rând de temperatură, și scade odată cu presiunea atmosferică, în condiții de temperatură constantă precum și de mărimea debitului receptor. Având în vedere variațiile debitului apelor de suprafață, sezoniere, lunare etc., în contact cu apele uzate, acest oxigen poate fi consumat imediat, până la reoxigenarea apelor trece un timp oarecare în care materiile organice nu se pot mineraliza. Chiar în cazul unor debite mari ale emisarului, în raport cu cele ale apelor uzate, oxigenul existent în apa emisarului nu constituie o sursă sigură de aprovizionare cu oxigen necesar proceselor de autoepurare. Trebuie de asemenea, să țină seama de consumul de oxigen al depunerilor de pe patul albicel, care are un caracter permanent. În cazul amenajărilor hidrotehnice, efectuate asupra receptorului, acestea pot influența pozitiv sau negativ furnizarea de oxigen.

O a doua sursă de reoxigenare a apelor o constituie oxigenul produs prin fotosinteză de către plantele acvatice, în principal de către alge. Acest proces are loc în special în apele stătătoare și în anotimpul cald și constă în asimilarea bioxidului de carbon de către vegetația acvatică sub acțiunea luminii solare, concomitent cu degajarea de oxigen, care poate produce chiar o suprasaturare a apei în cazul prezenței algelor în cantități mari; la înflorirea apei, suprasaturația poate depăși 200%. Fotosinteza prezintă variații ciclice diurne și anuale, cu maxime vara în timpul zilei între orele 14-16. În timpul nopții, procesul se oprește fenomenul fiind negativ, cu consum de oxigen, și eliminare de dioxid de carbon. Plantele acvatice furnizează oxigen numai în perioada aprilie – octombrie și este consumat în întregime în august și septembrie. Din acest motiv, în calculele capacității de autoepurare, nu se iau în considerare cantitățile de oxigen produse din activitatea plantelor verzi.

A treia sursă de reoxigenare a apelor de suprafață o constituie reaerarea prin dizolvarea oxigenului din atmosferă. Cantitatea de oxigen obținută prin reaerare constituie sursa cea mai importantă pentru oxigenarea apei. Absorbția oxigenului din aer are loc numai în cadrul limitei de saturație, procesul fiind favorizat și de gradul de turbulență al

apei, de caracteristicile fizice și biologice ale receptorului, temperatura și adâncimea apei etc.

Prin reaerare, deficitul de oxigen adică diferența dintre concentrația la saturație și cea existentă la un moment dat, scade neconținut; viteza cu care are loc acesta scădere este proporțională cu deficitul la timpul respectiv (Fig. 2.8).

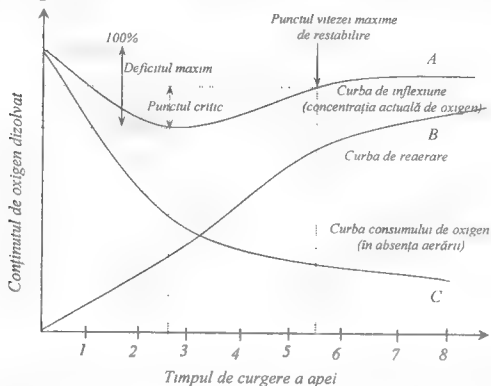


Fig. 2.8. Schema consumului de oxigen, a reaerării și a concentrației de oxigen dizolvat (după Cerkinski, 1962, modificată)

Scăderea deficitului de oxigen după o anumită perioadă de timp (t) în procesul de reaerare fizică, teoretic, decurge după ecuația:

$$D_t = D_0 \cdot 10^{-k_2 t}$$

în care:

D_t - deficitul total;

D_0 - deficitul inițial de oxigen;

k_2 - constanta de reaerare.

Coeficientul de reoxigenare (constantă, de reaerare k_2) este influențat de temperatura apei, de adâncime, de viteza de curgere și de turbulență. Valoarea lui k se stabilește prin cercetarea directă a bazinului.

$$\text{Curba A: } D = \frac{k_1 L_a}{k_2 - k_1} (10^{-k_1 t} - 10^{-k_2 t}) + D_a (10^{-k_2 t})$$

$$\text{Curba B: } D_t = D_0 \cdot 10^{-k_1 t} - k_1 t$$

Curba C: $C = L_t - L_0 \cdot 10^{-k_1 t}$

În legătură cu influența unor condiții hidrologice ale bazinelor de apă asupra acestui coeficient, în literatură se găsesc unele date:

- bazine cu viteză de curgere foarte mică	0,05 - 0,15
- râuri cu viteză de curgere mică (<0,5 m/s)	0,20 - 0,25
- râuri cu viteză de curgere mare (<0,5 m/s)	0,30 - 0,80
- râuri mici	0,5 - 0,8

Într-un curs de apă poluat, dizolvarea oxigenului la suprafață are loc simultan cu procesul de dezoxigenare. Combinând formulele celor două procese, putem exprima matematic astfel:

$$D = \frac{k_1 L_a}{k_2 - k_1} (10^{-k_1 t} - 10^{-k_2 t}) + D_a (10^{-k_2 t}),$$

în care:

D - deficitul de oxigen după timpul (t);

L_a - CBO total (final);

D_a - deficitul inițial de oxigen;

k_1 - coeficientul de dezoxigenare;

k_2 - coeficientul de reaerare; ambii coeficienți la temperatura apei.

În studiul protecției apelor, cunoașterea interrelațiilor dintre cele două procese contrare - consumul și aportul de oxigen - într-o apă poluată este de mare însemnătate. Prin aplicarea legii lui Phelps și a legii reaerării se poate răspunde la două probleme deosebit de importante:

- determinarea punctului critic unde deficitul de oxigen este maxim;
- calcularea concentrației maxime de substanțe organice pe care trebuie să o aibă un efluent pentru ca deficitul maxim de oxigen în emisar să nu scadă sub valorile stabilite prin legile de protecție a apei. Aceasta permite, prin urmare, să se stabilească gradul de epurare necesar al unui efluent. pentru ca substanțele organice respective să fie mineralizate fără a produce un dezechilibru fizico-chimic și biologic în emisar.

Dezoxigenarea și reoxigenarea apei sunt procese dinamice influențate de mulți factori, între care nămolul de pe fundul bazinelor respective și plantele clorofilene.

Materialele solide, inerte, provenite prin eroziune, din descompunerea cadavrelor de animale și a resturilor de plante, din produșii de dezasimilație ai organismelor și din materiile organice și minerale aduse de efluenții reziduali, se depun sub forma unui nămol. În apele curgătoare, depunerea lui este mai activă în porțiunile de șes cu un

curs domol și în concavitatea meandrelor. După originea sa, variază atât ca structură, cât și din punct de vedere al compoziției fizico-chimice. Lacurile eutrofe se caracterizează printr-un mîl organic unsuros, lacurile distrofe au un nămol bogat în acizi humici, iar cele oligotrofe un mîl puternic mineralizat, cu puține resturi organice.

Nămolul de pe fund constituie un biotop cu condiții fizico-chimice caracteristice, populat cu o biocenoză deosebită de a apei. Între ele există o legătură strînsă, influențându-se reciproc. Stratul subțire de nămol de la suprafață este laboratorul în care au loc procese fizico-chimice și biochimice importante. Astfel, oxigenul din apă, difuzând în nămol pînă la o mică adîncime, determină procesele aerobe de descompunere a materiei organice, pe când în stratele din profunzime au loc procese anaerobe. Gazele rezultate difuzează treptat în masa apei. Unele organisme, cum sunt viermii oligocheți și larvele de chironomide, datorită galeriilor săpate în mîl, favorizează pătrunderea oxigenului în adîncime. În anumite condiții, de exemplu la o creștere bruscă a temperaturii, se produc cantități mari de gaze, care ridică porțiuni de nămol în masa apei. Consumul de oxigen în astfel de împrejurări este mare, influențând negativ balanța oxigenului din bazin.

Determinând consumul de oxigen al nămolului dintr-un râu curat s-a constatat o valoare de $2-4 \text{ g O}_2/\text{m}^2/\text{zi}$ primăvara și vara. În cazul unui râu impurificat, cu materii organice, consumul a fost de $7 \text{ g O}_2/\text{m}^2/\text{zi}$, iar în cazul râurilor cu macrofloră bogată a fost de peste $20 \text{ g O}_2/\text{m}^2/\text{zi}$.

În toate raționamentele arătate privind dezoxigenarea și reoxigenarea apelor s-a luat în considerare numai oxigenul provenit prin difuzie din atmosferă, neglijându-se oxigenul produs prin fotosinteză. Este știut însă că de însemnat este în unele râuri și aportul plantelor clorofilene în oxigenarea apei. Marile fluctuații diurne în concentrația oxigenului dizolvat din râuri se datoresc fotosintezei algelor și macrofitelor. Cantitatea plantelor în unele râuri este foarte mare. S-a calculat că pentru fiecare gram de carbon fixat ca materie organică de către plante se eliberează circa $2,7 \text{ g}$ oxigen.

Intensitatea fotosintezei în timpul zilei poate fi determinată și prin măsurarea periodică, ziua și noaptea, a oxigenului solvit în două puncte situate pe un râu. Ținând seama de viteza de curgere și de suprafața apei dintre cele două puncte alese, se poate calcula producția de oxigen pe unitatea de suprafață și în timp. Aplicând această tehnică, s-a constatat într-un râu impurificat, că în timpul verii ziua, producția de oxigen a fost de $1 \text{ g}/\text{m}^2/\text{oră}$.

Rezultă, prin urmare, că la aplicarea, calculului privind dezoxigenarea și reoxigenarea apei unui râu trebuie să se aibă în vedere diferiții factori ce influențează, dinamica acestora, între care procesele fermentative din nămolul de pe fundul bazinului, biomasa plantelor clorofilice ca producătoare de oxigen, biomasa întregii biocenoză acvatice ca și consumatoare de oxigen, aportul de apă al afluenților și eventualele poluări intermediare.

2.3.6. Bilanțul oxigenului dizolvat în apele de suprafață

Prezența oxigenului dizolvat în apă (sub formă moleculară, O_2) are o importanță deosebită, așa cum s-a arătat, pentru asigurarea salubrității apelor naturale, inclusiv pentru existența majorității organismelor acvatice.

În lipsa oxigenului dizolvat din apă, chiar numai la scăderea concentrației acestuia sub anumite limite minime admisibile, organismele acvatice, dispar, iar în apa lipsită de oxigen, substanțele organice se descompun prin procese anaerobe, cu producerea hidrogenului sulfurat și a altor gaze rău mirositoare și toxice.

Din motivele prezentate, rezultă că este obligatoriu să se cunoască, în fiecare moment, care este concentrația oxigenului dizolvat în apa unui receptor, ținând seama de simultaneitatea desfășurării celor două procese: de consum a oxigenului în procesul de autoepurare organică și de dizolvare a oxigenului prin reaerare, în apa receptorului.

Bilanțul oxigenului din râu, care ține seama de cele două procese antagoniste, din punct de vedere al oxigenului poate fi determinat în orice secțiune, de-a lungul unu curs de apă, pe baza următoarelor formule matematice.

Astfel, în primul proces de autoepurare organică, unde viteza de oxidare biochimică a materiilor organice este proporțională cu cantitatea de materii organice rămase neoxidate, conduce la creșterea deficitului de oxigen din apă sub forma:

$$\frac{dD_t}{dt} = k_1 L$$

Al doilea proces, de dizolvare a oxigenului, conduce la descreșterea deficitului de oxigen, întrucât viteza cu care apa curată este reacerată, în condiții de temperatură constantă și amestec turbulent este direct proporțională cu deficitul de oxigen existent, putând scrie:

$$\frac{dD_t}{dt} = -k_2 D$$

Deficitul total real, care exprimă bilanțul oxigenului în apă va rezulta din suma algebrică a celor două ecuații, adică:

$$\frac{dD_t}{dt} = k_1 L - k_2 D$$

Prin integrarea acestei ecuații diferențiale, neomogene, de tip Leibnitz, în limitele $t=0$ și $t=t$, iar în punctul de evacuare al apelor uzate, pentru $t=0$, $D=D_0$ și $L=L_0$, se obține următoarea expresie exprimată în logaritmi în baza 10:

$$D_t = \frac{k_1 L_0}{k_2 - k_1} (10^{-k_1 t} - 10^{-k_2 t}) + D_0 \cdot 10^{-k_2 t},$$

în care:

L_0 – consumul primar total de oxigen (CBO_5) la începutul procesului (în punctul de evacuare), în mg/dm^3 ;

D_0 – deficitul inițial de oxigen (în punctul de evacuare a apelor uzate), în mg/dm^3 ;

D_1 – deficitul de oxigen față de saturație la timpul t , în mg/dm^3 ;

K_1 și k_2 – viteza de dezoxigenare, respectiv de reaerare, în zile^{-1} .

Dacă la evacuarea apelor uzate în receptor, apele acestuia prezintă un deficit, în calculele de epurare se ține seama și de acest deficit inițial (D_0).

Reprezentarea grafică a bilanțului de oxigen dizolvat în apa receptorului definit de ecuația de mai sus, rezultă prin însumarea grafică a consumului de oxigen și oxigenul dizolvat prin reaerare, exprimat în graficul prezentat în figura 2.9. Această curbă caracterizează procesul consumului de oxigen de reaerare. în fiecare moment și de aceea ea reprezintă curba de variație a vitezei deficitului de oxigen (mai poartă denumirea de curbă de inflexiune a oxigenului sau curba rezultantă a oxigenului).

După cum se observă, la începutul procesului, cantitatea totală de oxigen dizolvat scade până la valoarea minimă, după care începe să crească ca urmare a aportului de oxigen provenit din reaerare.

Punctul de pe curbă care corespunde conținutului maxim de oxigen, pune în evidență existența unui deficit maxim de oxigen, denumit deficit critic, iar timpul la care se realizează se numește timp critic. Acest punct se obține din ecuația anterioară, punând condiția de anulare a primei

$$\text{derivate, de unde rezultă relația: } t_{cr} = \frac{\lg \left\{ \frac{k_2}{k_1} \left[1 - \frac{D_0(k_2 - k_1)}{k_1 L_0} \right] \right\}}{k_2 - k_1}.$$

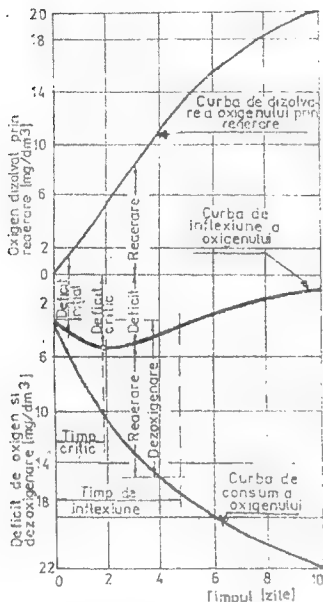


Fig. 2.9. Curba de variație a bilanțului de oxigen dizolvat în procesul de autoepurare

Deficitul maxim de oxigen, se obține prin introducerea valorii timpului critic în ecuația anterioară și se determină apoi valoarea minimă a oxigenului dizolvat în râu care nu trebuie să coboare sub anumite limite impuse de menținerea vieții acvatice în receptor, respectiv asigurarea calității apelor.

Regimul de oxigen în receptor depinde de temperatura apei și de concentrația în poluanți organici ai apelor uzate evacuate în receptor. Astfel, odată cu creșterea temperaturii apei, viteza de consum a oxigenului prezintă valori ridicate și în consecință punctele de deficit maxim vor înregistra durate de timp mai reduse. În condițiile când temperatura se menține constantă, dar variază concentrația inițială în materii organice (L_0), timpii de înregistrare a deficitului maxim

cresc odată cu mărimea lui L_0 , (exprimată în CBO_5). Aceste aspecte sunt evidențiate în figura 2.10, unde prin linii întrerupte sunt prezentate curbele oxigenului la diferite temperaturi ale apei, iar prin linie continuă, curbele pentru diferite încărcări organice inițiale.

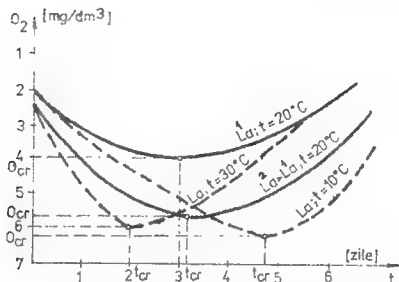


Fig. 2.10. Influența temperaturii și a CBO inițial asupra variației consumului de oxigen dizolvat

Pentru rezolvarea ecuațiilor privind bilanțul oxigenului din apa receptorului se apelează la programe de calculator. Aceste calcule trebuie verificate și comparate cu cele rezultate în urmă măsurărilor efectuate pe tronsonul de râu studiat. Soluția ideală constă în suprapunerea celor două curbe de oxigen, una rezultată din calcul și cealaltă pe baza determinărilor de pe teren, ceea ce indică că procesul de autoepurare se desfășoară normal. În realitate, între cele două curbe apar diferențe mai mici sau mai mari, în funcție de gradul de influență a unor procese sau indicatori care nu au putut fi evaluate în calcule. În această categorie de factori care influențează dinamica procesului, fără a putea stabili exact aportul lor negativ sau pozitiv, fac parte procesele fermentative din nămolul de pe patul albiei, biomasa plantelor clorofilene ca producătoare de oxigen, fauna și flora acvatică consumatoare de oxigen, eventualele poluări intermediare etc.

2.3.7. Autoepurarea bacteriană a apelor de suprafață

Impurificarea bacteriană a apelor de suprafață este caracterizată de existența în apele uzate menajere sau industriale a unor micro- sau macroorganisme care au o acțiune negativă asupra calității igienice ale apei sau asupra utilizării acesteia în scopuri economice.

Unele organisme (bacterii patogene, virusuri, protozoare parazite, viermi paraziți etc.) pot avea acțiune directă asupra sănătății omului și animalelor prin consumarea acestor ape. Dezvoltarea în număr mare a unor alge provoacă fenomenul de „înflorire” a apei, cu consecințele

cunoscute: dezvoltarea excesivă a algelor albastre pot da gastroenterite omului și animalelor.

Impurificarea biologică este adesea consecința impurificării organice a apelor. Sub aspect biologic s-a propus să se clasifice cursurile de apă după sistemul saprobiilor care țin seama de organismele animale și vegetale de a se dezvolta în ape încărcate cu materii organice în descompunere. Zonele saprobe ale cursurilor de apă pot fi: polisaprobe, mezosaprobe și oligosaprobe. În zona polisaprobă apele sunt cel mai puternic contaminate, organic și bacterian, aici manifestându-se intens procese de reducere chimică cu consecințe directe asupra reducerii totale a oxigenului din ape. În zona mezosaprobă, fiind zonă de impurificare mijlocie, apar două subzone: α -mezosaprobă în care predomină procesele de reducere și încep cele de oxidare și β -mezosaprobă unde procesele de oxidare sunt preponderente, mineralizarea materiilor organice fiind determinantă. Apele zonei oligosaprobe sunt slab impurificate cu materii organice și cu bacterii, râul fiind populat cu organisme de apă curată.

Indicatorii de poluare a unei ape cu efluenți reziduali sunt bacteriile nepatogene conținute în dejecțiile umane și animale. Primul indicator al contaminării îl constituie prezența bacteriei *Bacillus coli*. Al doilea indicator îl reprezintă contaminarea cu streptococi de proveniență fecală care sunt mai rezistenți decât coliformii la acțiunea clorului. Determinarea organismelor care oferă indicații asupra contaminării cu ape uzate se poate efectua fie prin metoda diluției, fie prin metoda membranei filtrante.

Reducerea numărului de bacterii constituie un indicator important al procesului de autoepurare al apelor de suprafață. Legile după care se desfășoară procesul de autoepurare bacteriană în apele de suprafață nu sunt complet elucidate. Totuși, la fel ca în procesul autoepurării organice, se poate admite că viteza de distrugere a bacteriilor într-un mediu nefavorabil dezvoltării lor, reprezintă un procent fix din numărul de bacterii moarte în fiecare unitate de timp succesivă, ceea ce se poate scrie:

$$\frac{dB}{dt} = k \cdot B$$

După integrare și transformare în logaritmi zecimali se obține:

$$B = B_0 \cdot 10^{-kt},$$

În care: B – numărul de bacterii rămase după timpul t ;

B_0 – numărul inițial de bacterii;

k – viteza de distrugere a bacteriilor;

Raportul B/B_0 exprimă proporția de bacterii care supraviețuiește în apă, iar $(1 - B/B_0)$ proporția care a murit.

Constanta k variază în limite destul de largi în funcție de condițiile de mediu în care se desfășoară procesul de autoepurare bacteriană (temperatură, pH, sedimentarea și adsorbția, regimul hidrologic al râului etc).

Unele cercetări au stabilit că maximum impurificării bacteriene poate avea loc la o distanță mare - în aval de locul amestecării practic complete. În anotimpul calduros s-a constatat următoarea viteză a procesului de autoepurare bacteriană: după 24 ore au rămas în apă 50% din numărul bacteriilor, după 48 ore, 10 - 25%, după 72 ore, 10%, iar după 96 ore numărul de bacterii rămase a fost nesemnificativ. În timpul friguros procesul este extrem de lent. Pentru a evita impurificarea bacteriană a apelor se consideră că operația de dezinfectare a apelor uzate este foarte importantă și absolut necesară apelor evacuate din unitățile medicale, din industria alimentară etc.

2.3.8. Autoepurarea solurilor și a straturilor acvifere subterane

La infiltrarea lentă în sol a apelor uzate, substanțele în suspensie și cele coloidale sunt reținute pe suprafața particulelor solide ale solului unde se formează o pelicula biologică populată cu diverse micro-organisme în care predomină bacteriile aerobe sau anaerobe, după cum se găsesc în porțiuni aerate sau neaerate ale solului. Procesele aerobe au loc până la adâncimi de 0,25 - 0,30 m unde se află oxigen în cantități suficiente prin difuzia lui din aer. La adâncimi mai mari de un metru unde eficiența aerării naturale încetează complet, au loc procese anaerobe. În general, aerul pătrunde în sol odată cu apele uzate, cu excepția cazurilor când terenul este inundat.

Autoepurarea solurilor poate fi considerată activă pe o adâncime de până la un metru unde pe baza unor procese complexe de natură fizică, chimică și biologică se mineralizează, aerob sau anaerob, substanțele organice din apele uzate și sunt distruse bacteriile transportate de aceste ape.

Capacitatea de autoepurare a solurilor se exprimă prin cantitatea de oxigen, în grame, care poate fi obținută pe un m^2 de sol timp de o zi pentru oxidarea substanțelor organice din apa uzată. Această caracteristică, specifică fiecărui tip de sol, se mai numește și capacitate de oxidare a solului.

La solurile cu spații mari între granule (cu structură glomerulară), în afară de capacitatea de infiltrare mărită, vor fi caracterizate de o intensitate rapidă a proceselor de mineralizare aerobă, datorită capacității ridicate de oxidare (autoepurare).

Solurile neglomerulare cu structură compactă prezintă spații capilare mici între particulele-solide, deci capacități de infiltrare reduse pentru apa uzată care nici nu are condiții de autoepurare aerobă; în aceste soluri se produc fenomene anaerobe, mai puțin eficiente pentru oxidarea substanțelor și pentru asimilarea de către plante.

La proiectarea construcțiilor și instalațiilor de epurare biologică naturală a apelor uzate se va ține seama de capacitatea de autoepurare a solurilor.

Autoepurarea straturilor acvifere se desfășoară pe baza unor procese fizice (limpezirea apei prin sedimentare, coagulare și filtrare), procese chimice (aerarea apei, oxidarea și combinarea substanțelor conținute în apă cu alte substanțe din sol, neutralizarea substanțelor din apa uzată etc.) și procese biologice (aerobe sau anaerobe).

Se recomandă, pentru ușurința procesului de autoepurare a solurilor și a straturilor acvifere, reținerea materiilor insolubile din apă printr-o epurare preliminară în cadrul treptei mecanice.

2.4. Dinamica poluării apelor

Poluarea apelor este un proces dinamic, complex, care nu poate fi cuprins în formule matematice, dar care are unele trăsături generale caracteristice.

Intensitatea poluării și, în consecință, a destabilizării echilibrului biologic dintr-un ecosistem acvatic depinde de natura substanțelor impurificatoare, de cantitatea lor, de frecvența cu care sînt deversate, de modul de pătrundere a acestora în receptor, de modul și viteza de amestec a apelor efluentului cu cele ale receptorului, de procesul de diluție etc. La rândul lor, acești factori sunt influențați de o serie de condiții, unele privind efluentul rezidual, iar altele receptorul.

➤ *Procesul de fabricație și fluxul tehnologic* constituie unul din factorii principali. Dacă debitul și încărcarea apelor uzate, fecaloid-menajere variază de la o oră la alta, după gradul de urbanizare al comunităților omenești, după regimul de viață al locuitorilor, cu atât mai mult variază, cantitativ și calitativ, compoziția fizico-chimică a apelor uzate industriale.

Compoziția fizico-chimică a apelor uzate se deosebește într-o măsură mai mare sau mai mică după tehnologia de fabricație, felul și calitatea materiei prime, desfășurarea în timp a proceselor de fabricație, ritmul de producție și o serie de factori locali.

În toate întreprinderile, dar mai ales în combinatele industriale procesele tehnologice se succed într-o anumită ordine și într-un anumit

ritm pe diferite secții, ceea ce duce la o anumită succesiune a scurgerii apelor uzate și la o variație neconținută a compoziției lor. Există un flux tehnologic specific fiecărei industrii. Astfel, la una și aceeași întreprindere se pot înregistra la anumite ore, ape uzate acide, la alte ore ape alcaline, ape încărcate cu substanțe toxice sau inofensive, ape foarte încărcate cu substanțe organice sau ape puțin încărcate. Aceste evacuări „în șoc” ale unor substanțe nocive au efecte nefaste asupra vieții din emisar, putând duce la adevărate dezastre biologice dacă este vorba de substanțe toxice sau de modificări termice.

➤ *Regimul de fabricație*, care poate fi continuu sau sezonier, constituie de asemenea, un factor important în ceea ce privește procesul de poluare. Când este vorba de un proces continuu de producție, chiar dacă sunt anumite fluctuații în evacuarea apelor uzate legate de fluxul tehnologic respectiv, se poate vorbi de instalarea în emisar, în zona poluată a unei anumite biocenoze caracteristice și, în consecință, a unui anumit echilibru biologic, care oglindește echilibrul dintre procesele de impurificare și autoepurare. Este, desigur, un echilibru biologic instabil, care variază neconținut între anumite limite. De exemplu, în emisarul fabricilor cu regim sezonier (de zahăr, de conserve etc) se succed regulat două biocenoze: una de apă impurificată în timpul campaniei de fabricație, și una de apă curată în perioada de întrerupere a activității.

➤ *Diluția și modul de amestec al apelor uzate cu apa emisarului* constituie un factor esențial în procesul poluării. Când are loc o descărcare a apelor uzate, printr-unul sau mai multe canale, în afluent, amestecul se realizează pe distanțe mai mari decât atunci când descărcarea se face pe firul apei sau dispersat pe întreaga secțiune a râului. În primul caz se creează un adevărat paravan între apele curate și murdare din râu, care se poate întinde pe distanțe foarte mari, delimitând două culoare de apă diferite. Aceasta dezavantajează folosințele apei pe malul poluat, ducând la o răspândire inegală a organismelor acvatice pe profilul râului. În celelalte două cazuri, situația apare mai favorabilă, cu condiția ca gradul de diluție realizat să fie suficient de mare pentru a nu se forma astfel „baraje” nocive pe întreaga lățime a cursului de apă în calea migrațiunii peștilor și a altor organisme acvatice.

Principalii factori care determină amestecul acestor ape sunt:

- caracteristicile hidrologice și hidraulice ale cursului de apă (debitul, viteza, adâncimea și lățimea albiei, relieful și natura albiei râului receptor, care pot determina vârtejuri, sinuozitatea albiei, existența curenților laterali sau ascensionali etc.);

- cantitatea apelor reziduale, natura și modul de descărcare al acestora în emisar.

Poluarea este un proces complex, care se desfășoară numai pe o anumită porțiune a receptorului, însă consecințele sale se resimt, pe linie biologică și cu intensități diferite, în întregul bazin hidrografic al acestuia. Impurificarea trebuie deci considerată la nivelul întregului ecosistem.

➤ *Impurificarea râurilor.* Între un râu și afluenții acestuia există anumite relații hidrologice, fizico-chimice și biologice. Pe când relațiile fizico-chimice și hidrologice se manifestă liniar și într-un singur sens - din amonte înspre aval -, cele biologice se manifestă în ambele sensuri. Echilibrul biologic dintr-un astfel de sistem este o consecință tocmai a interrelațiilor ce se creează între biocenoza râurilor și a afluenților săi. Organismele animale reprezintă, elementele cele mai mobile din sistem, ele putând migra pentru hrană sau reproducere în tot cuprinsul bazinului hidrografic pe diferite căi; chiar și plantele au posibilitatea să se răspândească pe mari întinderi ale domeniului acvatic.

Poluarea unui râu sau a unei zone de râu înseamnă în primul rând modificări calitative și cantitative în populațiile floristice și faunistice respective; acestea atrag după ele modificări biologice în afluenții săi neimpurificați. Pot fi astfel stânjenite migrațiunile unor specii de pești sau ale altor organisme acvatice, ceea ce duce la dispariția lor din afluenții curați, cu consecințe asupra întregii rețele trofice.

Diferite substanțe toxice, substanțe fito-farmaceutice, substanțe radioactive au proprietatea să se acumuleze în corpul unor organisme acvatice. Acestea, fiind consumate de alte organisme, pot produce o contaminare în lanț a diferitelor verigi trofice. Pe de altă parte, insectele contaminate, depunând ouăle în zonele curate ale râurilor, contribuie, tot prin intermediul relațiilor trofice, la contaminarea acestor zone. Situația este și mai evidentă când este vorba de ecosisteme cu apă stătătoare. În aceste cazuri, efectele fizico-chimice ale poluării se pot manifesta pe o zonă relativ restrânsă, însă pe linie biologică efectele pot fi resimțite în tot cuprinsul sau pe mari suprafețe ale acestora.

➤ *Impurificarea lacurilor.* Problema protecției apelor de suprafață îmbracă forme deosebite de la o țară la alta potrivit ritmului de urbanizare, de industrializare, de chimizare a agriculturii și în funcție de rețeaua acvatică pe care o posedă.

Procese de impurificare și de autoepurare a lacurilor sunt, în esență, aceleași ca și la râuri. Fiind vorba însă de ecosisteme deosebite, în care circulația materiei și a energiei se face în mod deosebit, dinamica celor două procese este diferită. Lacurile posedă, un biotop închis, populat

cu o biocenoză saturată, pe când râurile au un biotop deschis la ambele capete, iar biocenoza este profund diferențiată, potrivit structurii geomorfologice a albiei și variației condițiilor hidrologice. De asemenea, procesul de amestecare a apelor uzate cu cele ale receptorului și procesul de dezoxigenare și de aerare, care joacă un rol precumpănitor în mineralizarea substanței organice, se fac în mod deosebit la cele două tipuri de bazine. Descărcarea de ape uzate menajere și industriale într-un lac, are aceleași consecințe ca și la râuri: dezoxigenarea apei, o creștere a turbidității, o creștere cantitativă a sărurilor, îndeosebi a celor de azot și fosfor, apariția unor culori, a unui gust și miros specifice și uneori apariția de produși toxici, cum sunt, amoniacul, hidrogenul sulfurat etc. Pe fundul albiei se depune un nămol putred.

Este cunoscut că modificările fizico-chimice ale apei influențează întreaga biocenoză, producând o deranjare a echilibrului biologic din sistem. Semnele vizibile ale acestor tulburări sunt: dezvoltarea exagerată a fitoplanctonului, dând naștere fenomenului de „înflorire” a apei; dezvoltarea macrofitelor în zona de țărm; creșterea numărului de germenii saprofiți și uncori și al celor patogeni; prezența ouălor de helminți etc. Ca urmare, peștii valoroși sunt înlocuiți treptat cu specii rezistente la poluare, dar mai puțin valoroase.

Ca și în cazul râurilor, apa poluată a lacurilor devine improprie pentru unele folosințe: alimentări cu apă potabilă, sporturi nautice, locuri de recreație etc.

Toate aceste caracteristici, cu excepția apariției germenilor patogeni și a helminților, sunt proprii lacurilor eutrofe. Se poate spune deci că, prin deversări de ape uzate cu conținut predominant de materii organice, se produce o creștere a gradului de trofie a lacului, o eutrofiere artificială.

2.5. Măsurile de prevenire și combatere a poluării apelor

2.5.1. Apele de suprafață

Principalele măsuri de prevenire a poluării apelor de suprafață constau în epurarea apelor uzate menajere și industriale. Dacă aceste ape ar ajunge neepurate în emisar, ar putea degrada calitatea apei acestuia, făcând-o de neutilizat.

Epurarea apelor reprezintă totalitatea tratamentelor aplicate care au ca rezultat diminuarea conținutului de poluanți, astfel încât cantitățile rămase să determine concentrații mici în apele receptorilor, care să nu provoace dezechilibre ecologice și să nu poată stânjeni utilizările ulterioare.

Epurarea presupune două grupe de operații succesive:

a) *reținerea și neutralizarea substanțelor nocive sau valorificarea substanțelor conținute de apele uzate;*

Conform actelor normative, instalațiile de epurare a apelor uzate sunt prevăzute pentru toate comunitățile cu mai mult de 15.000 de locuitori. Apele uzate epurate trebuie să fie evacuate astfel încât, în avalul deversării, apele receptorului să se poată încadra în prevederile standardului de calitate al apelor de suprafață.

La proiectarea și realizarea sistemelor de canalizare și epurare se va face și studiul de impact asupra sănătății publice.

Îndepărtarea apelor uzate menajere și industriale se face numai prin rețeaua de canalizare a apelor uzate, fiind interzisă răspândirea neorganizată, direct pe sol sau în bazinele naturale de apă. În cazul apelor care provin de la unități sanitare sau de la unități care prin specificul lor contaminează apele reziduale cu agenți patogeni, acestea se vor trata în incinta unităților respective, asigurându-se dezinfecția și decontaminarea înainte de evacuarea în colectorul stradal.

b) *prelucrarea substanțelor rezultate din prima operație (nămoluri).*

Acestea pot fi folosite ca îngrășământ (dar se are în vedere să nu conțină agenți patogeni; să nu depășească limitele în substanțe poluante și să se aplice conform tehnologiilor etc.), incinerate, descărcate în mare sau folosite pentru a iniția descompunerea reziduurilor din gropile de gunoi.

Epurarea apelor uzate menajere și industriale se realizează prin procese fizice, chimice și biologice.

➤ *Procesele fizice de epurare* urmăresc în primul rând eliminarea suspensiilor din apă. Apele reziduale conțin cantități variabile de materii în suspensie, care trebuie îndepărtate înainte de a le evacua la canalizare sau în emisar.

Suspensiile prezente în apă pot fi clasificate în trei categorii:

• *suspensii gravitaționale*, separabile prin sedimentare simplă, cu o viteză de decantare care depinde de o serie de factori;

• *suspensii fine, neîncărcate electric*, practic nesedimentabile sau decantabile cu viteze extrem de mici;

• *suspensii coloidale*, practic nesedimentabile.

Prin simpla staționare a apei se pot separa numai suspensiile gravitaționale. Timpul de depunere variază cu temperatura și anume se mărește odată cu scăderea temperaturii. Spre deosebire de suspensiile gravitaționale, particulele fin dispersate sau cele a căror densitate este apropiată de cea a apei, așa-numitele „suspensii plutitoare” nu se depun sub acțiunea gravitației.

Eliminarea suspensiilor se realizează cu ajutorul următoarelor utilaje: grătare, site, deznisipatoare, separatoare de grăsimi și decantoare.

➤ *Procesele chimice de epurare* sunt acelea în care poluanții sunt transformați în alte substanțe mai ușor de separat (precipitate insolubile, gaze care pot fi stripate), cu nocivitate mai scăzută sau mai susceptibile de a fi îndepărtate prin alte procese de epurare.

Epurarea chimică se poate realiza, de exemplu, prin tratarea apei cu anumite *substanțe coagulante*, când se obține un precipitat care adsoarbe pe suprafața sa o parte din particulele în suspensie, accelerând procesul de sedimentare a acestora. Procesul de coagulare este influențat de o serie de factori precum: temperatura, turbiditatea, pH-ul și calitatea substanței coagulante. Ca substanțe coagulante se folosesc: sulfatul de aluminiu, sulfatul de fier, clorura ferică, bentonita (silicat natural cu compoziția: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), coagulanți complecși care conțin elemente active ale procesului de coagulare (Fe, Al, Ti, SiO_2) preparați din diferite deșeuri industriale pe bază de zguri metalurgice sau de termocentrală, cenuși de pirită, nămol de la fabricarea aluminei etc. De asemenea, unele substanțe organice, preparate prin sinteză, având proprietăți polielectrolitice, sunt folosite tot mai mult în vederea coagulării suspensiilor și a unor substanțe dizolvate în apă.

➤ *Procesele biologice de epurare* prin care impuritățile organice din apele uzate sunt transformate de către o cultură de microorganisme, în produși de degradare inofensivi (CO_2 , H_2O ș.a.) și în masa celulară nouă (biomasă).

Cultura de microorganisme poate fi dispersată în volumul de reacție al instalațiilor de epurare sau poate fi fixată pe un suport inert.

În primul caz cultura se cheamă în mod generic nămol activ, iar epurarea se numește epurare biologică cu nămol activ. În al doilea caz, cultura se dezvoltă în film (peliculă) biologic, iar epurarea se realizează în construcții cu filme biologice, cu biodiscuri etc.

Nămolul activ fiind un material în suspensie, trebuie separat de efluentul epurat prin sedimentare, flotajie, filtrare, centrifugare etc. Cea mai aplicată metodă este separarea gravitațională (sedimentarea).

În cazul *filmului biologic* nu se pune problema separării acestuia de apa epurată, întrucât este fixat pe un suport. Cu toate acestea, ca urmare a creșterii biologice se desprind des porțiuni din filmul biologic care trebuie înlăturate din apa epurată, prin sedimentare.

Rolul principal în epurarea biologică este deținut de bacterii. Aceste microorganisme care consumă substanțele organice din apele uzate pot trăi în absența sau în prezența oxigenului. În funcție deci de necesarul de

oxigen, procesul de epurare poate fi aerob sau anaerob. Procesul aerob se utilizează cu prioritate la îndepărtarea poluanților din apele uzate, pe când cel anaerob la prelucrarea nămolurilor.

Uneori, în calculele de evacuare a apelor uzate în emisari, se iau în considerare și autoepurarea respectiv posibilitățile de epurare a emisarilor.

Măsurile de combatere a poluării apelor de suprafață sunt înscrise în așa numitele *planuri de intervenție*, întocmite în baza datelor și analizelor furnizate de Monitoringul Național.

O deosebită importanță o au datele furnizate de controlul calității apelor în aval de secțiunea de evacuare în emisar a apelor uzate epurate. STAS-ul 4706-88 „*Ape de suprafață - categorii și condiții tehnice de calitate*” furnizează toate datele necesare definirii condițiilor de calitate, precizând în același timp că acestea sunt stabilite de către „*Regia Națională Apele Române*”, potrivit legii de gospodărire a apelor din România. În același standard sunt date valori admisibile pentru principalele substanțe poluante, ale indicatorilor de încărcare pentru apele uzate, înainte de evacuarea acestora în emisar. Se menționează că aceste valori limită sunt stabilite în funcție de gradul de diluție care se realizează cu apa emisarului.

Ținând seama de prevederile standardelor în vigoare s-a realizat un suport informațional îmbunătățit al structurii datelor și informațiilor care facilitează caracterizarea completă și rapidă a factorilor de mediu și a interdependențelor dintre aceștia, esențial fundamentării deciziilor necesare pentru combaterea poluării accidentale. O măsură categorică de combatere a poluării accidentale este oprirea stației de epurare, aceasta însă trebuie aplicată numai în cazuri extreme și în urma unui studiu rapid și bine documentat, posibil prin îmbunătățirea și extinderea programelor de monitoring.

Descărcările „neorganizate” de ape uzate în emisar trebuie reduse cât mai mult, pe de o parte pentru că sunt foarte numeroase, iar pe de altă parte pentru că nu pot fi controlate și înregistrate în Monitoringul Național.

Măsuri de prevenire și combatere a eutrofizării apelor

Referitor la *măsurile de prevenire a eutrofizării*, proces care prejudiciază în mare măsură autoepurarea datorită consumului crescut de oxigen din apa emisarilor, acestea constau în principal în:

- epurarea corespunzătoare a apelor uzate pentru a evita proliferarea fosforului și azotului;
- aplicarea de îngrășăminte agricole în dozele prescrise;

- compostarea sau incinerarea reziduurilor de la crescătoriile de animale.

Epurarea avansată a apelor uzate menajere și a celor provenite din zootehnie constituie o primă soluție de prevenire a eutrofizării, costurile fiind apropiate de cele aferente treptei secundare (îndepărtarea substratului organic).

Aceasta înseamnă însă o dublare a costurilor de epurare a apelor uzate, cel puțin raportat la stațiile existente.

- O măsură suplimentară o constituie și trecerea la detergenți fără fosfor care poate aduce o reducere cu 50% a costurilor legate de treapta chimică la stațiile de epurare a apelor orășenești dar ridică mult investițiile pentru substituenți. Se practică deja o serie de procese mecanice și chimice *in situ* pentru îndepărtarea nutrienților dintre care se pot menționa: dragarea nămolurilor de fund din lacurile naturale și artificiale, precipitarea fosfaților cu săruri de aluminiu sau fier, ultima alternativă caracterizându-se printr-un cost de 10-20% din cel corespunzător dragării.

Măsurile de combatere a eutrofizării sunt, în general, măsuri categorice; constau în reducerea sau oprirea evacuării de ape uzate în emisar, a utilizării de îngrășăminte agricole sau pesticide etc. Toate aceste măsuri trebuie să fie puse în aplicare numai în urma unor studii rapide, pentru a evita dereglarea activității în ambele sensuri.

Măsuri de prevenire și combatere a poluării radioactive a apelor

Având în vedere marea nocivitate a apelor contaminate cu substanțe radioactive și modul de acțiune cu totul special al radionuclizilor asupra materiei vii, măsurile de prevenire și combatere a poluării radioactive reclamă o exigență deosebită.

Principala măsură de prevenire colectivă este epurarea apelor reziduale cu conținut radioactiv. În acest scop se utilizează o serie de metode fizice, chimice, fizico-chimice și biologice.

Când apele respective au o activitate radioactivă mică, ce nu depășește decât foarte puțin limitele admise, este suficientă o simplă diluare.

Diluarea este un procedeu simplu de prevenire a poluării, aplicabil însă numai în anumite situații și anume:

- radioactivitatea apelor este foarte mică;
- debitul emisarului este suficient de mare pentru a asigura o diluție corespunzătoare;
- viteza de curgere a apei în emisar este suficient de mare pentru a împiedica sedimentarea radionuclizilor sub formă coloidală sau în

suspensie.

Când apele au o activitate radioactivă ceva mai mare, se poate proceda la o decantare, prin tratarea cu coagulanți (sulfat de aluminiu, lapte de var, săruri de fier, fosfat de sodiu), cu corectarea necesară a pH-ului. Nămolul obținut, care are o activitate ridicată, se prelucrează în mod obișnuit (îngroșare, deshidratare, fermentare) și apoi se distruge prin ardere sau se stochează în containere speciale.

Se mai folosesc și alte metode ca, filtrarea prin nisip, rumeguș, argilă, cărbune sau metoda schimbătorilor de ioni.

Cunoscând capacitatea de acumulare a microorganismelor, se folosesc și unele metode biologice de epurare: filtre biologice, iazuri de oxidare. În acest caz are loc o concentrare biologică prin adsorbția radioizotopilor pe suprafața organismelor sau prin adsorbție intracelulară. Nămolul organic depus în decantorul secundar, cu o activitate ridicată, este deshidratat și distrus prin ardere sau stocat.

În cazuri speciale, când este vorba de ape reziduale cu mare activitate radioactivă, se folosește și concentrarea prin evaporare, reziduul rămas urmând a fi stocat. Stocarea reziduurilor radioactive se face în peșteri sau mine părăsite, prin injectarea în strat, introducerea în calotele glaciare, scufundarea în mări și oceane, fixarea în corpuri străine etc.

2.5.2. Apele subterane

Posibilitățile de poluare a apei subterane sunt multiple. O clasificare a măsurilor de prevenire a poluării în funcție de diferitele categorii de surse de poluare este dificilă, deoarece măsurile ce trebuie luate sunt similare atât surselor de poluare cu ape menajere cât și a celor industriale, radioactive etc.

De aceea, în continuare, sunt prezentate măsurile de prevenire a poluării corespunzătoare unor cazuri mai frecvente de poluare:

a) *Măsuri de prevenire a poluării apelor subterane aferente canalelor și conductelor de transport.* Prin canale și conducte se transportă ape uzate (menajere, industriale, radioactive) și diferite produse industriale (țiței, acizi etc.).

Măsurile de prevenire a poluării referitoare la canalele care transportă ape uzate sunt în general bine cunoscute; se poate spune că ele sunt normate prin STAS-uri și instrucțiuni.

În areale unde se cunoaște necesitatea protejării apei subterane se folosesc de obicei conducte etanșe, a căror îmbinări trebuie, de asemenea, să asigure o etanșare perfectă.

Construcția de conducte pentru transportul materiilor prime sau a produselor industriale, în special a țițeiului, a cunoscut o mare dezvoltare în ultimul timp. Riscul de a se produce pierderi prin conducte este mic, însă nu poate fi eliminat complet, în asemenea cazuri fiind vorba de poluări accidentale. Pentru evitarea posibilelor defecțiuni ale conductelor, se îmbunătățește în permanență fabricația, execuția și exploatarea acestora.

Izolația și protecția catodică a conductelor asigură o bună comportare a conductelor în timp. După execuție, conductele se încearcă la proba hidrostatică, pentru a se verifica etanșeitatea și rezistența acestora. De asemenea, la intersecția cu căile de transport și cu diferite cursuri de apă, toate sudurile sunt verificate prin examen radiologic.

Pierderile de produse prin conducte sunt determinate de o serie de factori și anume: defecte ale țevelor, vicii de construcție, procese de coroziune sau diverse accidente.

Defectele țevelor sunt în general cauza unor defecte de sudură, de laminare sau de oboseală a materialului. Acestea pot fi evitate prin utilizarea de oțeluri de bună calitate, controlul și recepția conștiincioasă a țevelor, transportul și manipularea atentă a țevelor, efectuarea probelor hidrostatice în fabrică etc.

Viciile de construcție se pot evita numai printr-un control eficient al beneficiarului. Spre deosebire de conductele pentru transportul apei, la care pierderile prin neetanșeitate ajung chiar până la 10%, la conductele pentru transportul țițeiului pierderile trebuie să fie zero.

Coroziunea interioară a conductelor este foarte redusă, ea datorându-se prezenței accidentale a apei în produse. Accidente pot apărea și ca urmare a coroziunii exterioare, datorate executării necorespunzătoare a izolației și protecției catodice.

Deteriorarea conductelor se poate produce și sub acțiunea unor agenți exteriori, de cele mai multe ori utilaje de construcții rutiere sau agricole. Aceste accidente pot fi evitate prin instalarea de repere care limitează ampriza conductelor și punctelor de intersecție cu căile de transport.

Având în vedere efectele deosebit de nocive ale produselor petroliere asupra apelor subterane și nu numai, se recomandă ca traseele conductelor care transportă astfel de produse, să fie astfel alese încât să se evite zonele în care acestea riscă să fie deteriorate de factorii exteriori și prin aceasta să creeze grave probleme de poluare.

În ceea ce privește exploatarea, care atunci când este judicios făcută conduce la evitarea pierderilor, în prezent este realizată în mare măsură cu

ajutorul aparaturii electronice. Astfel, controlul continuu al conductelor, ca de altfel și al rezervoarelor, se face cu un detector cu ultrasunete. Pierderile sunt detectate prin variațiile de viteză a ultrasunetelor din interiorul conductei.

Interiorul conductelor mai poate fi controlat și cu aparate bazate pe principiul optico-electronic. Aceste aparate comportă o cameră de emiter, un bloc de comandă a camerei și un dispozitiv de reproducere a imaginilor televizate.

Un alt aparat pentru controlul calității pereților la conductele subterane utilizează un detector magnetic prin intermediul căruia se observă deformațiile câmpului magnetic datorită defectelor, comparându-l cu câmpul magnetic inițial.

b) Măsurile de prevenire a poluării apelor subterane la rezervoare. Rezervoarele folosite pentru înmagazinarea diferitelor lichide poluante precum: țitei, benzină, acizi etc, sunt de tip *suprateran și subteran*.

Rezervoarele de tip suprateran sunt de obicei metalice și au volume mult mai mari decât cele subterane.

La verificările hidraulice o deosebită atenție trebuie acordată punctelor de îmbinare între rezervor și diferitele conducte.

Radierul rezervoarelor trebuie să fie executat mult mai atent decât pereții, deoarece el este mult mai greu de controlat și de reparat în caz de defecțiune; de asemenea, tasările neuniforme ale terenului intervin, în primul rând, asupra radierului. În unele cazuri rezervoarele se execută cu fund dublu, vizitabil, pentru a putea fi controlate sau vizitate cât mai des și pentru a se putea efectua la nevoie reparațiile necesare.

Majoritatea rezervoarelor supraterane sunt prevăzute cu ziduri de protecție la exterior, care pe de o parte protejează rezervorul contra acțiunilor mecanice, iar pe de altă parte pot reține eventualele pierderi. Zidurile de protecție sunt executate din zidărie de beton sau cărămidă și sunt prevăzute la exterior cu un strat izolator impermeabil.

Rezervoarele subterane, folosite în industrie sau ca rezervoare de păcură pentru locuințe sunt executate, de regulă, tot din metal. În cazul acestor tipuri de rezervoare, coroziunea internă și externă este cauza principală a pierderilor.

Pentru a preveni coroziunea externă se poate aplica un strat de mastic bituminos sau se poate practica pulverizarea de material plastic, ranforsat cu lână de sticlă, în grosime de 2 mm.

Coroziunea internă este provocată de lichidele acide, de produsele petroliere care conțin apă sărată etc; de obicei apa sărată este îndepărtată înainte de a introduce produsul în rezervor. Dacă operația este dificilă, se

folosesc cuve cu pereți dubli sau izolați la interior cu un strat de material plastic.

Rezervoarele de beton armat îngropate sau semiîngropate sunt folosite mai rar. Protecția interioară a lor se face cu o îmbrăcămintă metalică (tablă de oțel de 2,5 mm), formând o cuvă izolantă. Durata îmbrăcăminții metalice este asigurată prin îmbrăcămini anorganice pe bază de aliaje de magneziu-aluminiu, ciment, material plastic insolubil chimic etc.

Rezervoarele și conductele metalice sau din beton armat amplasate în anumite soluri pot fi corodate de acestea, dacă nu sunt protejate corespunzător. Protecția acestora se face prin îmbrăcămini corespunzătoare (așa cum s-a menționat mai sus) și de cele mai multe ori printr-o protecție catodică.

Cele mai utilizate materiale de protecție sunt: *cauciucul*, *bitumul*, *polimerii* (sub forma unui film).

Rezervoarele se protejează contra coroziunii atmosferice cu vopsea de aluminiu. În același scop se pot folosi materiale plastice, silicați și vopsele epoxidice, care s-au dovedit eficace și la interior, în numeroase situații.

c) *Măsuri de prevenire a poluării apelor subterane la depozitele de reziduuri.* Depozitele de reziduuri de orice tip: gunoaie menajere, deșeuri industriale sau din agricultură, deșeuri rezultate din procesele tehnologice (zguri metalurgice, steril de la flotațiile de cărbuni sau minereuri, acizi reziduali etc.) constituie surse importante de poluare pentru apele subterane. Impurificatorii cei mai frecvenți din aceste deșeuri care pot avea efecte grave asupra straturilor acvifere sunt: substanțele organice, metalele grele, detergenții nedegradabili și chiar cei biodegradabili.

Cele mai importante măsuri care trebuie luate pentru prevenirea poluării apelor subterane la depozitele de reziduuri sunt:

- epurarea corespunzătoare a apelor uzate pentru reținerea reziduurilor;
- evitarea amplasării unor astfel de depozite în zonele de alimentare cu apă a straturilor acvifere;
- amplasarea depozitelor la distanță de cel puțin 50 m de cursurile de apă de suprafață, care prin zonele de contact ar putea să transmită poluarea apelor subterane;
- amplasarea unor astfel de depozite, pe cât posibil în zonele unde solul este argilos și nivelul apelor subterane este cât mai jos față de nivelul solului;

- construirea de ecrane impermeabile din argilă, bitum, beton etc., pe fundul și taluzele depozitelor, în scopul reducerii infiltrării apelor uzate sau a substanțelor nocive în straturile acvifere.

Uneori, înmagazinarea sau depozitarea apelor uzate sau a substanțelor nocive are un caracter definitiv; în acest scop se folosesc fostele excavații miniere sau sondele de petrol.

Tot în scopul prevenirii poluării apei subterane prin reziduuri se practică introducerea acestora în structuri adânci (peste 300 m), prin puțuri forate.

Este necesar ca înainte de adoptarea unor asemenea măsuri, să se execute cercetări temeinice hidrogeologice, pentru a putea stabili, în principal, modul de închidere a straturilor acvifere de suprafață pentru a le feri de poluare pe toată durata injectării.

d) Măsuri de prevenire a poluării apelor subterane la folosirea apelor uzate pentru irigații, a pesticidelor și a îngrășămintelor minerale în agricultură. Un procedeu de epurare avantajos îndeosebi pentru micile localități, îl constituie irigarea cu ape uzate menajere și industriale. Adoptarea unui asemenea procedeu este condiționată însă de o serie de factori, dintre care unul dintre cei mai importanți este nivelul apelor subterane din zona respectivă. În general se evită adoptarea unei asemenea soluții când nivelul apei subterane este aproape de suprafața solului, deoarece există pericolul poluării acesteia.

Infiltrarea în sol a apelor uzate este funcție de *capacitatea de adsorbție a solului* care poate fi: mecanică, fizică, fizico-chimică, chimică și biologică. Această caracteristică a solului îi conferă posibilitatea de a reține cea mai mare parte din substanțele și microorganismele din apa uzată, realizându-se astfel și epurarea ei. Pe de altă parte însă, ea definește și posibilitatea solului de a lăsa să treacă prin el o cantitate mai mare sau mai mică de apă, poluată mai mult sau mai puțin, care ajunge în stratul acvifer.

Dacă normele de irigare corespund capacității de adsorbție a solului, în cazul unui sol omogen, teoretic, apele uzate trecute prin sol ar trebui să nu mai conțină substanțe poluante; totuși, în numeroase cazuri, se practică supraîncărcarea terenurilor irigate și poluarea solului se mărește, drept urmare a mineralizării mereu crescânde, în urma acumulării de poluanți, ca de exemplu nitrați, nitriți etc. Prezența unui conținut ridicat de nitrați și amoniac indică o poluare organică cu ape uzate, ca urmare a unei epurări incomplete a apelor uzate, în zona de aerare a solului.

Ținând seama de cele de mai sus, este absolut necesar să se realizează o serie de cercetări, având ca scop final prevenirea poluării și stabilirea parametrilor de proiectare.

O primă categorie de cercetări sunt cele cu caracter general care urmăresc stabilirea caracteristicilor fizice, chimice și hidrogeologice ale solului.

A doua categorie include cercetările care au ca scop stabilirea posibilităților de irigare cu ape uzate. În acest sens, de cele mai multe ori se construiesc parcele experimentale, cu ajutorul cărora se stabilesc parametri de proiectare a terenurilor de irigare, în vederea realizării acestora în condiții optime din punct de vedere al epurării și evitării colmatării.

În agricultură se folosesc la scară tot mai largă îngrășămintele minerale pentru sporirea fertilității solului. De asemenea, pentru a proteja culturile împotriva insectelor sau diferitelor boli, se utilizează pesticidele. Intensificarea chimizării în agricultură are pe lângă efectele pozitive anterior menționate și o serie de efecte negative sub raportul protecției mediului și în particular al apelor subterane. O mare parte din substanțele chimice, unele foarte toxice, care intră în compoziția chimică a îngrășămintelor minerale și a pesticidelor, pătrund în sol și de aici mai departe în apele subterane, pe care le poluează. La concentrații mici, acești poluanți sunt asimilați de capacitatea de autoepurare a solului și a apelor subterane; folosirea nerațională a acestora are însă efecte negative.

Pentru prevenirea poluării apelor subterane se recomandă efectuarea de cercetări preliminare:

- folosirea de îngrășămintे și pesticide numai în zonele recomandate;
- răspândirea uniformă și în cantitățile stabilite prin norme;
- evitarea răspândirii acestor substanțe, în condiții meteorologice necorespunzătoare (vânt puternic, ploi abundente etc).

e) Măsuri de prevenire a poluării apelor subterane la transportul pe uscat al lichidelor nocive. Pentru prevenirea poluării apelor subterane, camioanele-cisternă folosite pentru transportul pe șosele a substanțelor lichide nocive, trebuie să îndeplinească o serie de condiții dintre care menționăm:

- compartimentarea cisternei atunci când depășește capacitatea de 5.000 litri;
- protejarea cisternelor contra șocului în față și în spate;
- rigidizarea suplimentară a caroseriei, în comparație cu celelalte camioane, pentru a nu se deplasa sau degrada la eventuale șocuri;

- verificarea prin probe de presiune a cisternelor, înainte de darea în folosință;

- reducerea oboselii șoferului prin realizarea de amenajări suplimentare privind intrarea și ieșirea din cabină, vizibilitatea, scaunul, dispozitivele de comandă etc.

Deoarece la încărcarea și descărcarea cisternelor posibilitățile de pierderi sunt numeroase, șoferul și manipulatorul trebuie să respecte o serie de reguli, care trebuie să fie afișate în locurile respective.

La transportul pe calea ferată, la fel ca și pe șosea, vagoanele cisternă sunt realizate în condiții speciale, iar manipularea se realizează după anumite reguli.

Transportul pe apă și aerian, respectiv pierderile aferente acestor activități, pot produce foarte rar poluarea apei subterane.

Până în prezent, măsurile luate în privința echipamentului de transport, precum și a regulilor de manipulare a lichidelor nocive s-au dovedit a fi suficiente, cu condiția folosirii unui personal cât mai conștiincios și a evitării accidentelor de circulație, deoarece acestea au provocat cele mai multe cazuri de poluare.

f) Măsuri de prevenire a poluării apelor subterane prin instituirea zonelor de protecție sanitară. Zonele de protecție sanitară sunt suprafețele de teren din jurul captărilor de apă potabilă, sau a altei părți a sistemului de alimentare cu apă, în care trebuie să fie respectate normele sanitare în vigoare, în scopul eliminării pericolului de impurificare a apei. Aceste zone sunt instituite prin Decretul nr.1059/1967 privind „Protecția sanitară a surselor, construcțiilor și instalațiilor centrale de alimentare cu apă potabilă și a apelor minerale pentru cura internă”. Dacă în aceste suprafețe sunt respectate măsurile de protecție, se poate evita poluarea apei subterane și respectiv contaminarea apei captate.

Odată început, procesul de poluare poate fi diminuat prin fenomenul de autoepurare și diluție. Unele substanțe însă nu pot fi degradate prin autoepurare și ele rămân ca atare în stratul acvifer. Acestea circulă cu apa subterană și poluează suprafețe mari de teren. După încetarea poluării este necesar să treacă ani de zile, pentru ca stratul acvifer să poată fi eventual folosit. Zonele de protecție sanitară sunt de două categorii:

- *zona de protecție cu regim sever;*
- *zona de restricție.*

Zona de protecție cu regim sever se întinde în amonte de captare pe o lățime de cel puțin 50 m. Prin respectarea normelor pe care trebuie să le îndeplinească această zonă, în paralel cu protecția acesteia, se realizează în mod cert și prevenirea poluării apei subterane.

În zona de restricție normele care trebuie îndeplinite sunt mai puțin severe decât pentru zona de regim sever însă, suficiente pentru a preveni poluarea apei subterane. Această zonă cuprinde „teritoriul care înconjoară zona de regim sever, delimitat astfel încât să asigure protecția surselor de apă față de contaminarea bacteriană și impurificarea chimică ce s-ar produce ca urmare a folosirii suprafețelor de teren aferent”.

Dintre normele care trebuie îndeplinite de zonele de protecție sanitară se menționează interzicerea:

- utilizării îngrășămintelor minerale și a pesticidelor;
- irigații cu orice fel de apă;
- pășunatului;
- realizării de construcții care nu sunt legate de exploatarea sursei;
- extragerii de materiale de construcții;
- depozitării de materiale;
- traversării zonei de către canale de ape uzate etc.

g) Măsuri de prevenire a poluării apelor subterane prin formarea de personal calificat, educația populației și legislație. Pentru o cât mai judicioasă și eficientă protecție a apelor subterane este necesar să se dispună de un personal bine calificat, care trebuie să cunoască, atât posibilitățile și măsurile de prevenire a poluării, cât și pe cele de intervenție în caz de accident. Personalului instruit în problemele de protecție și epurarea apelor, trebuie să i se asigure o pregătire suplimentară și în ceea ce privește prevenirea și combaterea poluării, perfecționarea în cadrul unor cursuri ulterioare absolvirii programului de bază, îndeosebi, specializarea acestuia pentru diferite tipuri de impurificări.

Referitor la educația populației, aceasta pare a fi mai eficientă decât aplicarea unor prevederi ale legislației, de exemplu, aplicarea de sancțiuni. În acest sens un rol foarte important îl au mijloacele mass-media care informează populația asupra măsurilor care trebuie luate pentru a împiedica poluarea și consecințele acesteia.

În ultimul timp, din ce în ce mai multe țări au elaborat legislații corespunzătoare în scopul prevenirii poluării apelor, aerului și solului. La elaborarea, revizuirea și aplicarea legislației în domeniul protecției mediului înconjurător își aduc aportul tot mai multe instituții și asociații.

O deosebită atenție se acordă prevenirii poluării cu hidrocarburi a apelor subterane, indiferent de natura surselor care o produc.

Legislații corespunzătoare prevăd posibilitățile de folosire ca receptori a apelor de suprafață și subterane, precum și sancțiunile pentru nerespectarea acestora.

Avizarea proiectelor precum și a autorizațiilor de funcționare, înainte de intrarea în producție a unităților industriale, constituie o măsură în plus de prevenire a poluării apelor.

Măsuri de combatere a poluării apelor subterane

Măsurile de combatere a poluării apelor subterane sunt deosebit de importante în acțiunea de protecție a mediului înconjurător. Dacă măsurile de prevenire se realizează în timp și în conformitate cu prevederile planurilor de protecție, măsurile de combatere sunt mai puțin concrete, ele trebuie realizate rapid și de multe ori prin procedee improvizate de la caz la caz.

Măsurile de combatere pot fi *măsuri curente și măsuri accidentale*.

Măsurile curente de combatere a poluării apelor subterane sunt de cele mai multe ori prevăzute în planurile de intervenție. În continuare sunt prezentate câteva măsuri luate în cazuri de poluare mai frecvent întâlnite.

De exemplu, în cazul observării unor pierderi din conducte, acestea sunt reparate de echipele de întreținere, în conformitate cu planurile de intervenție.

Dacă se constată existența unor poluanți în puțurile de observație a terenurilor irigate cu ape uzate sau în zonele unde s-au folosit pesticide, măsurile de combatere trebuie să aibă în vedere modul în care au fost respectate normele de irigare, de folosire a pesticidelor etc.

Un alt exemplu este cel al poluării stratului acvifer sub o platformă industrială, datorită pierderilor la unele rezervoare de înmagazinare. În această situație, după închiderea punctelor de unde se produceau pierderi, stratul acvifer poate fi readus la normal (dacă nu a fost excesiv poluat) prin spălare hidraulică.

Măsurile accidentale de combatere a poluării apelor subterane sunt prezentate în continuare în cadrul planurilor de intervenție.

a) *Planuri de intervenție pentru combaterea poluării apelor subterane*. Planurile de intervenție constituie, prin prevederile lor, un mijloc eficient de prevenire și combatere a poluării apelor subterane, ca de altfel și a celor de suprafață. În aceste planuri sunt prevăzute măsuri concrete, aferente diferitelor construcții și instalații, în vederea evitării pericolului poluării, în același timp fiind înscrise și măsurile care trebuie luate dacă, accidental s-a produs poluarea.

În numeroase țări, unitățile din industria petrolieră, de la care provin cele mai grave accidente de poluare a apelor subterane, posedă echipamentul necesar pentru intervenție în caz de nevoie; de asemenea au în stoc materiale adsorbante pentru colectarea pierderilor de petrol,

materiale pentru construcția unor baraje, pe apă sau pe uscat, în scopul împiedicării răspândirii poluării etc.

b) *Măsuri de combatere a poluării apelor subterane ca urmare a defecțiunilor la conducte.* În cazul spargerii unei conducte, ca primă măsură de combatere a poluării, este oprirea circulației lichidului prin aceasta și colectarea de urgență a pierderilor; repararea mai mult sau mai puțin urgentă a conductei este o problemă a beneficiarului.

Colectarea pierderilor se face în primul rând cu ajutorul materialelor adsorbante. În cazul în care cantitatea de lichid pierdut este mai mare, se execută diguri de pământ, sau incinte de preluare a poluantului, impermeabilizate, care împiedică răspândirea lichidului poluant și ușurează colectarea lui.

Dintre substanțele poluante nedegradabile care pot ajunge în apa subterană, produsele petroliere și lichidele toxice ajung în stratul acvifer într-un timp mult mai scurt în comparație cu alți poluanți (de exemplu cu deșeurile).

Dacă substanțele poluante au fost observate înainte de a începe să se infiltreze în sol, substanțele adsorbante pot opri impurificarea stratului acvifer.

Substanțele adsorbante trebuie să aibă următoarele caracteristici: putere mare de adsorbție pentru un număr cât mai mare de poluanți; capacitate mică de adsorbție a apei; durată cât mai lungă de flotație; sensibilitate moderată la compresiune mecanică; posibilități bune de manipulare a stratului îmbibat cu substanțele impurificatoare.

Substanțele adsorbante sunt de mai multe tipuri:

- *naturale*: plante acvatice (alge de culoare brună, trestie etc), fân și paie (1 kg paie poate adsorbi cca. 50 kg țiței), produse pe bază de lemn (talaș, rumeguș etc), turbă ;
- *minerale* (prelucrate): piatră ponce, scorie bazaltică;
- *carboneoase*: grafit, cărbuni;
- *produse pe bază de cauciuc*;
- *materiale plastice*: polistiren, poliester, poliuretan;
- *deșeuri industriale*: fibre de celuloză, fibre de lână, fibre de bumbac, fibre artificiale.

Substanțele adsorbante împreună cu cele poluante colectate sunt de obicei, arse sau depozitate în depresiuni.

În cazul în care poluanții au ajuns în stratul acvifer, operația de curățire a acestuia este mai ușoară atunci când poluanții sunt hidrocarburi, deoarece acestea plutesc la suprafața apei subterane.

O primă posibilitate de îndepărtare a poluantului pătruns în apa subterană constă în excavarea pământului pe suprafața poluantă, până la stratul acvifer și apoi pomparea apei subterane poluate până la completa eliminare a poluantului. Dacă timpul de la pătrunderea poluantului până la momentul excavării a fost mai mare și apa subterană a antrenat poluantul pe distanțe mari, procedeul nu mai este eficace deoarece devine costisitor. În asemenea situații și în cazul cantităților mari de hidrocarburi infiltrate în apa subterană, dacă vâscozitatea lichidului poluant nu este prea mare, o bună parte din acesta poate fi evacuat prin puțuri de captare. Aceste puțuri se construiesc în aval față de curentul subteran și de zona de infiltrare a hidrocarburilor, astfel încât să acopere întreaga lățime a zonei poluante. Prin pomparea apei subterană poluată este evacuată. Introducerea de apă în amonte de aceste puțuri poate conduce la crearea unei pante mai mari a curentului subteran și prin aceasta o curgere mai rapidă a poluantului spre puțurile de captare. Datorită faptului că diluția este mare și deci și cantitățile de apă introduse în amonte sunt mari, procedeul devine foarte costisitor.

În cazul în care lățimea zonei poluante este mare, apa subterană poluată poate fi captată printr-un dren așezat perpendicular pe direcția de curgere a apei subterane.

Problema cea mai dificilă din cadrul procedeelelor descrise mai înainte constă în cunoașterea momentului în care trebuie întreruptă pomparea; unele indicații ar putea rezulta din compararea cantității de produs pierdut și evacuat prin puțuri. Bineînțeles, momentul întreruperii depinde și de folosința pe care o are apa subterană din zona poluată (alimentarea cu apă potabilă, industrială, irigații etc).

Lichidul poluat evacuat din puțuri trebuie dirijat cu grijă în depozite care nu vin în contact cu apa subterană, uneori epurat (substanțele utile fiind recuperate), transportat cu cisterne la distanțe mari și depozitat în locuri unde nu există pericol de poluare a apei subterane freatice sau a solului.

c) Măsuri de combatere a poluării apelor subterane ca urmare a defecțiunilor la rezervoare. Pierderile la rezervoarele subterane și supraterane pot conduce uneori la prejudicii mai importante în comparație cu cele de la conducte. La rezervoarele supraterane pierderile normale sunt mai ușor de sesizat, datorită măsurilor de prevenire; la cele subterane chiar pierderile normale sunt greu de detectat. În ambele cazuri, dacă pierderile nu pot fi recuperate cu substanțe adsorbante sau dacă stabilirea punctelor sau zonelor unde se produc fisuri este dificilă, soluția cea mai eficace pentru a împiedica poluarea apei subterane este chiar

dezafectarea rezervorului și luarea de măsuri similare celor descrise mai sus.

d) Măsuri de combatere a poluării apelor subterane ca urmare a poluării rezultate de la depozitele de reziduuri, materii prime etc. Dacă se respectă toate măsurile de prevenire menționate anterior: alegerea unui amplasament corespunzător, îngrădirea spațiului destinat depozitului, verificarea naturii materialelor depozitate etc, pericolul poluării apelor subterane este practic îndepărtat.

În cazul în care se constată totuși că poluarea apei subterane s-a produs, măsura cea mai indicată este dezafectarea depozitului și depoluarea zonei care de cele mai multe ori implică importante cheltuieli. În aceste condiții este absolut necesară o analiză tehnico-economică a măsurilor aplicate ce justifică soluția adoptată; în cazul unei captări de apă subterană, mutarea amplasamentului captării poate fi avantajoasă mai ales dacă aceasta are și o vechime mare.

e) Măsuri de combatere a poluării apelor subterane ca urmare a irigării cu ape uzate, folosirii îngrășămintelor minerale și a pesticidelor.

Agentul de transport al substanțelor poluante din apele uzate, a îngrășămintelor minerale și a pesticidelor în stratul acvifer este apa uzată menajeră, industrială și de ploaie. Modul de combatere a poluării constă în oprirea irigării cu ape uzate sau a folosirii îngrășămintelor minerale sau a pesticidelor, deoarece înseamnă că solul respectiv nu poate feri de poluare apa subterană. Chiar eventuala evacuare a poluanților din apa subterană nu constituie o soluție corespunzătoare, deoarece solul este acela care permite pătrunderea poluantului până la stratul acvifer.

Înainte de luarea oricărei măsuri, trebuie verificat dacă normele de irigare cu ape uzate sau de alimentare cu îngrășămintele au fost respectate.

f) Măsuri de combatere a poluării apelor subterane ca urmare a transportului pe uscat a substanțelor poluante. Măsurile de prevenire a poluării apelor subterane ca urmare a transportului pe uscat fac ca poluările normale să fie foarte rare și ușor de combătut. Pe de altă parte, poluările accidentale sunt repede sesizate și tot la fel de rapid se pot lua măsuri de combatere. De aceea, poluarea stratului acvifer se poate produce numai rareori și aceasta prin pătrunderea directă a poluantului printr-un puț, excavații etc. În toate celelalte cazuri, poluantul pierdut trebuie urgent adsorbit de la suprafața solului. În cazul constatării chiar a unor pierderi mici, la o autocisternă sau vagon cisternă, ca o primă măsură trebuie transvazat poluantul, pe de o parte pentru a nu fi pierdut, iar pe de altă parte pentru a ușura operațiile de combatere a poluării.

2.6. Tipuri de poluanți și efectele acestora

2.6.1. Substanțele biogene

Substanțele biogene stau la baza procesului de biosinteză. Ca urmare producătorii au nevoie de o serie de elemente chimice, care se găsesc în apă sub diferite forme. Dintre elementele chimice absolut necesare în procesele de biosinteză, cele mai importante sunt: N, P, Fe, Si, Mg, Ca, Mn, Cu.

Azotul și fosforul reprezintă biogenele de primă importanță, lipsa lor inhibând creșterea și dezvoltarea plantelor.

În apele naturale are loc un adevărat circuit al substanțelor biogene. Bioelementele din apă sunt utilizate de producătorii primari și transformate în biomasă. Prin descompunerea corpului hidrobionților morți, elementele biogene ajung din nou în apă fie sub formă anorganică, fie sub formă organică. Astfel, după moartea fitoplanctonului 20-25% din cantitatea totală de fosfor revine în masa apei sub formă anorganică, iar 30-40% sub formă organică.

Azotul. Este un element esențial pentru existența vieții în biosferă deoarece intră în structura acizilor nucleici și a proteinelor. Azotul se găsește în natură în cantități mari, însă, în cea mai mare parte în forme inaccesibile plantelor și animalelor.

Azotul se găsește în toate apele sub forma moleculară (N_2) sau în combinații anorganice și organice. Poate ajunge în apă din atmosferă datorită coeficientului mare de solubilitate sau din procesele de denitrificare, sub acțiunea bacteriilor denitrificatoare. Azotul molecular poate fi utilizat direct de unele cianofice precum *Nostoc* sau *Anabena* sau de bacteriile fixatoare de azot.

Se găsește sub forma de amoniac, săruri de amoniu, azotiți și azotați și sub forma de compuși organici complecși.

Azotul amoniacal rezultă din hidratarea amoniacului care adăunând o moleculă de apă formează hidroxidul de amoniu (NH_4OH). Este prezent în apele superficiale până la 200 m. Scade odată cu adâncimea deoarece se oxidează repede. În zona eutofică prezintă variații cuprinse în limite destul de mari ca urmare a procesului de fotosinteză.

Bacterioplanctonul utilizează azotul amoniacal transformându-l în compuși oxidați sau de azot molecular. Diatomeele îl transformă în azotați.

Amoniacul ia naștere în apele naturale prin acțiunea bacteriilor de putrefacție asupra proteinelor din corpul hidrobionților morți. În urma proceselor catabolice de dezaminare a proteinelor, hidrobionții elimină în

apă produși cu toxicitate mai redusă precum sărurile amoniacale, ureea, acidul uric.

Amoniacul prezintă un grad mare de toxicitate pentru majoritatea organismelor animale din ecosistemele acvatice. Concentrațiile crescute de amoniac din ape indică existența unei poluări avansate cu substanțe organice.

Acetobacter aerogenes este activ la concentrații mici de NH_3 .

Azotii se găsesc în concentrații reduse în apele marine datorită instabilității. În apa pelagialului de larg, concentrația în compuși nitrici este mai mare decât în cea a pelagialului neritic.

Nitrificarea se poate realiza pretutindeni în sol, în bazinele acvatice dulci și marine, în sistemele de epurare a apelor uzate etc.

Nitrificarea este un proces biologic prin care NH_3 , sau alte forme reduse ale azotului organic rezultate în procesul de amonificare sunt oxidate la nitrați, care reprezintă forma de compuși azotați cea mai ușor asimilabilă de către majoritatea plantelor. Nitrificarea se poate produce prin:

- transformarea azotului în azotați printr-un proces fotochimic care are loc ca urmare a acțiunii razelor ultraviolete. Acest proces se desfășoară numai până la 10 m adâncime;

- oxidarea compușilor cu azot la suprafața apei, ca urmare a unor procese chimice;

- transformarea amoniacului în nitrați, trecând prin nitriți, ca urmare a acțiunii bacteriilor.

Bacteriile care oxidează NH_3 (nitritbacteriile) sau nitrosobacteriile, cele mai comune sunt: *Nitrosomonas europaea*, *Nitrosococcus oceanus* etc. Nitriții constituie un stadiu intermediar în ciclul compușilor cu azot. Azotul nitric poate proveni fie din reducerea nitraților, fie din oxidarea amoniacului



Nitritbacteriile sau nitrosobacteriile oxidează NH_3 la nitriți. Reacția globală implică un transfer de 6 electroni, ceea ce corespunde unei schimbări de valență a atomului de N de la -3 la +3. Genurile care realizează oxidarea NH_3 sunt: *Nitrosomonans*, *Nitrosocystes*, *Nitrosospira*, *Nitrosolobus*.

În timpul iernii, când procesul oxidativ este mai intens, scade cantitatea de nitriți.

Nitriții din apa uzată provin din oxidarea incompletă a amoniacului în prezența bacteriilor nitrificatoare, deci prezența nitriților indică o apă proaspătă în curs de transformare. Cantitățile maxime de nitriți din apele

uzate menajere nu depășesc $0,1 \text{ mg NO}_2^-/\text{dm}^3$. Uneori nitriții pot proveni și din reducerea nitraților în prezența unei flore reducătoare și a unei temperaturi mai ridicate a mediului (vara).

Azotații reprezintă sărurile utilizate de producătorii primari pentru sinteza proteinelor. Azotații pot lua naștere din acțiunea radiațiilor ultraviolete și a descărcărilor electrice asupra azotului molecular (în medie 5 kg de azotați/ha/an) sau sub acțiunea nitrat bacteriilor care oxidează nitriții la nitrați, după reacția:



Azotații sunt produșii cei mai folosiți de plante deoarece nu sunt toxici și au o stabilitate mai mare. În apele superficiale se găsesc în cantități mari. Concentrația lor crește spre profunzime, iar în sedimente se poate depune o mare cantitate.

Prezența azotaților indică o apă stabilă din punct de vedere al transformării. Nitrații pot constitui un factor de dezvoltare a algelor sau a altor vegetale acvatice, fiind recomandată prezența lor în anumite limite în apa râurilor. În apele uzate menajere, cantitățile de nitrați variază între $0,1$ și $0,4 \text{ mg NO}_3^-/\text{dm}^3$.

Nitratbacteriile sau nitrobacteriile oxidează nitriții la nitrați, utilizând O_2 molecular și acceptor final de electroni pentru a produce energie și putere reducătoare.

Genurile *Nitrobacter*, *Nitrococcus* și *Nitrospira* sunt prezente pretutindeni în apele dulci și marine, în sol, în sistemele de epurare a apelor uzate.

Nitrificarea are un rol major în natură deoarece nitrații reprezintă, forma cea mai ușor asimilabilă de către plante. În funcție de prezența și activitatea fitoplanctonului cantitatea de azotați poate să scadă mult în zona superficială.

Urmărind intervalul de variație al celor trei compuși putem constata: N/NH_3 variază între $5\text{-}50 \text{ mg}/\text{m}^3$; N/NO_2 variază între $0,1\text{-}50 \text{ mg}/\text{m}^3$; N/NO_3 variază între $1\text{-}600 \text{ mg}/\text{m}^3$.

Denitrificarea, proces biologic efectuat în exclusivitate de bacterii, constă în reducerea dezasimilatorie a unuia sau a ambilor oxizi ionici ai azotului, nitratul (NO_3^-) și nitritul (NO_2^-) la oxizi gazoși, ca oxidul nitric (NO) sau nitros (N_2O). Aceștia pot fi reduși mai departe și eliminați sub formă de N gazos în atmosferă.

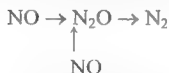
Între speciile denitrificatoare menționăm: *Alcaligenes eutrophus*, *A. denitrificans*, *Pseudomonas aerogenes* etc.

Este un proces deosebit de important deoarece reprezintă calea majoră de pierdere a compușilor azotului pentru fertilizarea apelor și a solului. Reprezintă o cale importantă de formare a N_2 atmosferic.

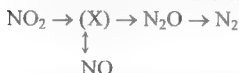
Cele mai importante bacterii denitrificatoare aparțin genurilor *Pseudomonas* și *Alcaligenes* dar, un rol major îl au și genurile *Bacillus*, *Thiobacillus* și *Paracoccus*.

Căile alternative privind rolul oxidului nitric (NO) și al oxidului nitros (N_2O) la reducerea NO_2^- la N_2 ar fi:

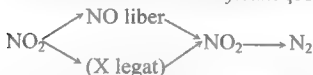
- la *Paracoccus denitrificans* și *Pseudomonas aeruginosa*:



- la *Pseudomonas stutzeri*:



- la *Pseudomonas denitrificans* și *Pseudomonas aureofaciens*:



Sedimentele acvatice conțin foarte multe bacterii denitrificatoare 10^5 - 10^{10} bacterii/g sediment uscat, predominând *Acinetobacter*, *Aeromonas*, *Bacillus*.

Randamentul cel mai mare al denitrificării se realizează atunci când numărul de bacterii este mai mic (100 bacterii/ml). Procesul este maxim în hipolimnion, în lacurile acoperite cu gheață și în cele cu upwelling.

În concentrații mari compușii azotului pot deveni toxici. Azotiții trec în sânge, unde reacționează cu hemoglobina, formând methemoglobina.

Pentru viețuitoarele acvatice toxicitatea azotaților și azotiților variază cu specia și în funcție de salinitate. Astfel, pentru puietul de *Salmo gairdneri* s-au înregistrat valori $CL_{50}/96 \text{ h}$ de 6023 mg/l NO_3^- în apa dulce și de 4650 mg/l în apa cu $S^{0}_{/00}=15$.

Pentru specia *Lepomis macrochirus*, $CL_{50}/96 \text{ h}$ a fost de 8857 mg/l NO_3^- în apa dulce și de 1860 mg/l în apa salmastră.

În cazul azotiților nivelele letale sunt mult mai scăzute. Puietul de păstrăv curcubeu a prezentat valori $CL_{50}/24 \text{ h}$ de 5,26 mg/l NO_2^- .

Cyprinus carpio a tolerat mai mult, de 5,91 mg/l NO_2^- și a supraviețuit 48 de ore la 131,42 mg/l NO_2^- .

Azotul organic

În apă se găsește sub formă coloidală sau de molecule de aminoacizi provenite din cadavrele organismelor hidrobionte. Prin activitatea lor metabolică organismele excretă compuși cu azot precum aminoacizi, polipeptide, uree, hidroxilamina etc.

Fosforul este prezent în apă sub formă organică legat de unii radicali sau de substanțe complexe sau sub formă de săruri ale acidului fosforic.

Fosforul mineral este indispensabil proceselor biologice, deoarece este purtătorul energiei preluate de la soare în fotosinteză și înmagazinată în grupările fosfatice macroergice.

Fosfații (CaPO_4) reprezintă nutrienți majori pentru plante și sunt implicați în fenomenul de eutrofizare.

Fosfații intră în cursurile de apă din mai multe surse: drenările solurilor agricole; apele meteorice; deversările din apele industriale; producții de excreție; temperatura și intensitatea activității bacteriene.

În bazinele acvatice fosforul se găsește sub formă de compuși organici și anorganici. Oxizii sunt toxici, la fel și fosfatul în concentrații mari.

Concentrația normală a fosforului în apele dulci este de 0,1 mg/m³. În apele oceanice și marine concentrația este mult mai mică: 0,07 mg/m³.

În zona eufotică a apelor marine concentrația fosforului crește odată cu adâncimea. Apele de adâncime devin adevărate rezervoare de fosfați. La 700-1000 m se găsesc mai mulți fosfați decât în apele abisale. În această zonă este minimul de oxigen dizolvat și sunt concentrații crescute de substanțe organice, „*Ploaia de cadavre*” determină răspândirea inegală a fosfaților în apele adânci.

Timpul de circulație al fosfaților este redus. În apele de suprafață este de ordinul minutelor, iar în ecosistemul de ansamblu de 4-5 zile.

Pe fundul oceanului se găsesc mari cantități de fosfor, ceea ce probează faptul că circuitul bio-geo-chimic al acestuia este deschis. Acumulat în zonele abisale el nu mai este reintrodus în circuit.

Fosforul înlesnește bacteriilor fixatoare de azot să acumuleze azotul din aer și de asemenea facilitează desfășurarea proceselor de amonificare și nitrificare.

În procesul de eutrofizare se pot considera diferite stadii de evoluție, care se pot desfășura și concomitent, suprapunându-se. „*Înflorirea apelor*”

se asociază cu concentrațiile înalte de fosfor și de alți nutrienți, cum sunt azotul și oligoelementele K, Mg, Co, Zn, Fe, Mn etc.

Între algele implicate în procesul de eutrofizare menționăm: *Scenedesmus quadricauda*, *Synedra acus*, *Asterionella formosa*, *Oscillatoria rubescens* etc.

În concentrații mari fosforul devine toxic. Fosforul în forma elementară (fosfor alb, solubil în grăsimi și solvenți organici) este toxic și supus bioacumulării.

Pentru pești, fosforul alb este toxic. *Lepomis macrochirus*, expus la fosfor alb în apă distilată, la 26°C și pH 7, a prezentat valori CL₅₀/48 h și 160 h de 0,105 și respectiv 0,025 mg/l.

Peștii concentrează fosforul elementar din apă ce conține mai puțin de 1 mg/l. Codul expus la 1 mg P/l, timp de 18 ore a concentrat acest element în mușchi la valori de 50 mg/kg, în țesutul adipos tot la 50 mg/Kg, iar în ficat până la 250 mg/Kg.

Fertilitatea chimică a apelor poate fi apreciată și pe baza raportului N/P. Acest raport este relativ constant atât în mediul acvatic cât și în compoziția chimică a planctonului indiferent de compoziția sa specifică. Modificarea acestui raport indică o alterare a metabolismului normal al ecosistemului prin fenomene de poluare organică sau fenomene geochimice normale (Papadopol, 1978).

Compușii organici ai fosforului, ADP și ATP sunt principalele substanțe macroergice ale metabolismului. De asemenea, fosforul intră în structura scheletului organismului și în alcătuirea acizilor nucleici.

2.6.2. Gazele solvite în apă

La suprafața aer-apă are loc un permanent schimb de gaze între atmosferă și apă conform legii lui Henry: concentrația unui gaz într-o soluție saturată este proporțională cu presiunea la care se găsește gazul respectiv când vine în contact cu soluția:

$$C = P \times K_{10}, \text{ unde}$$

C = concentrația gazului în apă (mg/l);

P = presiunea parțială a gazului;

K = coeficientul de solubilizare al gazului la temperatura t°C.

Din atmosferă pot trece în apă în diferite proporții gaze precum O₂, CO₂, N₂, H₂, H₂S, CH₄ etc. Concentrația acestor gaze în apă depinde de coeficientul de solubilitate al gazului, temperatura și salinitatea apei, presiunea atmosferică.

Ozonul. Sesizat de M. van Marun (1785) și recunoscut de J. Davy (1826) ozonul a fost numit astfel datorită mirosului pe care îl provoacă (ozein – a mirosi). C. de Marignac și A. Delarive (1845) au transformat oxigenul pur în ozon.

Ozonul se formează fotochimic în straturile superioare ale atmosferei prin absorbția de către oxigen a luminii cu $\lambda = 1850 \text{ \AA}$.

Ozonul există în atmosferă în cantitate mică. La 22 Km se găsește circa $1.10^{-6}\%$, iar în apropierea Pământului se găsește circa $1.10^{-7}\%$. Grosimea păturii de ozon strânsă la un loc ar fi de ordinul a 3 mm. Pătura de ozon absoarbe radiațiile ultraviolete între 2.000 și 3.200 \AA , descompunându-se.

Prezența ozonului s-a semnalat în unele ape termale, probabil ca urmare a unor acțiuni radioactive. Solubilizarea ozonului lichid în apă este apreciabilă 1,5 mg/l la 28°C .

Ozonul este unul dintre oxidanții cei mai puternici.

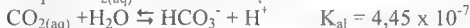


Se folosește ca dezinfectant. Se utilizează la purificarea aerului și a apei. Se folosește la purificarea apei potabile, la dezinfectarea piscinelor, la distrugerea fenolilor și a clorurilor din apele reziduale.

Dioxidul de carbon

Dioxidul de carbon apare în apă atât prin dizolvarea gazului din aer, dar și a celui produs prin degradarea microbiană a materiei organice. De aceea dioxidul de carbon se va găsi în toate apele naturale dar și reziduale.

Dioxidul de carbon dizolvat în apă este un acid slab și de aceea apa de ploaie chiar și în cazul atmosferei curate este slab acidă. În aerul uscat la 25°C în momentul de față se apreciază concentrația dioxidul de carbon la 350 ppm (0.035 %). Pe bază legii lui Henry apa în echilibru cu aerul dizolvă dioxidul de carbon, gaz până la $1,146 \times 10^{-5} \text{ M}$. CO_2 disociază parțial în apă $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ conform reacției:



Concentrația ionilor de hidrogen rezultați din această reacție este $[\text{H}^+] = (1,146 \times 10^{-5} \times 4,45 \times 10^{-7})^{1/2} = 2,25 \times 10^{-6}$.

pH-ul = 5,65, acesta fiind pH-ul apei de ploaie în cazul apei nepoluate.

Orice pH mai mic de 5,65 arată prezența poluanților de natură acidă în atmosferă.

Specia HCO_3^- disociază în apă, eliberând ionul de hidrogen conform reacției:

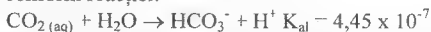


Valoarea lui K_{a2} arată că aportul la totalul ionilor de hidrogen din apă, a acestui al doilea echilibru este deosebit de mic. Specia predominantă prin dizolvarea dioxidului de carbon în apă va depinde de pH-ul apei.

Originea CO_2 în apă poate fi: atmosferică, din respirația hidrobionților, degradarea microbiană a materiei organice procesele de hidrogenare, activitatea industrială, etc.

Forma cea mai expusă circulației rapide a carbonului este CO_2 atmosferic, care reprezintă 0,032% (320 ppm) și care este echivalent cu o cantitate globală de 700 miliarde tone de C.

Dioxidul de carbon dizolvat în apă este un acid slab și de aceea apa de ploaie, chiar și în cazul atmosferei curate este slab acidă. În aerul uscat la 25 °C în momentul de față se apreciază concentrația dioxidului de carbon la 350 ppm. Pe baza legii lui Henry apa în echilibru cu aerul, dizolvă dioxidul de carbon gaz până la $1,146 \times 10^{-5}$ M. CO_2 (aq) disociază parțial în apă conform reacției:



Concentrația ionilor de hidrogen rezultați din această reacție este:

$$[\text{H}^+] = (1,146 \times 10^{-5} \times 4,45 \times 10^{-7})^{1/2} = 2,25 \times 10^{-6}$$

pH = 5,65 acesta fiind pH-ul apei de ploaie în cazul atmosferei nepoluată.

Orice pH mai mic de 5,65 arată prezența poluanților de natură acidă în atmosferă.

Specia HCO_3^- disociază în apă eliberând ionul de hidrogen conform reacției:



Valoarea lui K_{a2} arată că aportul la totalul ionilor de hidrogen din apă al acestui al doilea echilibru este destul de mic. Specia predominantă prin dizolvarea dioxidului de carbon în apă depinde de pH-ul apei.

În apa de mare, carbonul anorganic este prezent în soluție sub formă de CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} și sub formă de carbonați insolubili.

Se apreciază că în fiecare an 100 miliarde tone de CO_2 atmosferic sunt dizolvate în apă (mai ales în ocean) și o cantitate relativ echivalentă de CO_2 oceanic este transferată în atmosferă. Schimbul este favorizat de acțiunea vântului și a valurilor.

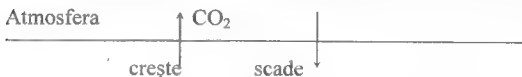
Coeficientul de absorbție a CO_2 în apă în condiții de presiune normală (atmosfera de 0,288 mm/Hg (0,3 ml/l)) este egal cu 0,514 ml/l.

Absorbția CO_2 scade odată cu ridicarea temperaturii și a salinității. Circulația CO_2 a fost studiată, în special în ecosisteme complexe de tipul lacurilor din regiunile temperate, în care procesele microbiene sunt supuse unor influențe multiple: variații în intensitatea luminii; concentrația O_2 ; temperatura; variația în concentrația unor elemente biogene; stratificarea apei sau omogenizarea parametrilor.

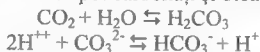
În hipolimnionul lacurilor meromictice mediul acvatic este permanent anoxic. În acest mediu Biebl și Pfennig (1979) evidențiază, oarecum paradoxal, activități neobișnuite ale bacteriilor fotosintetizante verzi (*Chlorobiales*) și purpurii (*Rhodospirillales*).

Între CO_2 liber din apă și Ca^{++} se realizează un raport care depinde de pH. Agresivitatea sau forța ionică a mediului depinde de prezența în apă a ionilor de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{2-} .

Organismele vegetale eliberează și consumă CO_2 . Dacă se consumă mai mult CO_2 , atunci agresivitatea apei crește, iar dacă se eliberează mai mult decât se consumă, arunci se depune carbonat de calciu.



Apa de mare este ușor alcalină și conține anumiți cationi (Ca^{2+} , Mg^{2+}) ce depășesc anionii echivalenți. Aceasta permite ca CO_2 să se combine cu apa și să formeze apoi carbonați și bicarbonați:



Presiunea parțială a CO_2 crește odată cu temperatura, salinitatea și respirația organismelor. Concentrația CO_2 crește spre fundul bazinelor acvatice. La adâncimi se acumulează bicarbonați, lipsind carbonații de Ca. Ca urmare, organismele care trăiesc la adâncimi mari au schelet cartilaginous, cu puțin calciu.

Apa marină este alcalină; alcalinitatea conferă apei de mare caracteristica de soluție-tampon, care limitează oscilațiile pH-ului, prin deplasarea stării de echilibru în cadrul echilibrului $\text{CO}_2^{2-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ asigurându-se condiții optime pentru desfășurarea ciclurilor biologice în mediul marin.

Cunoașterea cantității de CO_2 din apă ne permite definirea unor proprietăți chimice ale acesteia:

-concentrația ionilor de H^+ (pH-ul);

- rezerva alcalină;
- efectul de tampon al apelor naturale.

Variația conținutului de CO_2 din apă, datorită unor cauze chimice sau biologice sunt însoțite de modificări ale pH-ului apei. Scăderea concentrației de CO_2 în timpul verii, datorită consumului intens prin fotosinteză, duce la ridicarea pH-ului în epilimnion până la valori de 9 unități. În hipolimnion, în funcție de conținutul în calciu al apelor, concentrația de CO_2 poate crește, proces însoțit de scăderea pH-ului.

Hidrogenul sulfurat

H_2S din ape ia naștere din descompunerea substanțelor organice cu sulf provenite din corpul hidrobionților prin reducerea sulfatilor din izvoarele termale sulfuroase etc.

H_2S apare în apă în urma degradărilor anaerobe ale compușilor organici cu sulf și ale sulfatilor anorganici.

Prezența hidrogenului sulfurat în mediul acvatic afectează viețuitoarele nevertebrate, ouăle și puietul peștilor fiind cele mai sensibile.

În soluția apoasă H_2S este ionizat:



În prezența bazelor tari se formează ionul sulfuric:



Aceste echilibre sunt condiționate de pH:

- la pH - 9, aproximativ 99% H_2S se găsește sub formă de HS^- ;
- la pH - 7, se găsesc proporții egale de HS^- și H_2S nedisociat;
- la pH - 5, aproximativ 99% este nedisociat, H_2S .

Caracterul toxic al sulfurilor este dat mai mult de forma nedisociată decât de ionii HS^- sau S^{2-} , fiind dependent de pH.

H_2S este prezent în Marea Neagră în cantități uriașe, în izvoarele sulfuroase, în bălți precum și în bazine acvatice cu acumulări de substanțe organice în curs de degradate. Poate avea origine biologică, vulcanică sau hidrotermală.

În mediile acvatice este produs de microorganisme în straturile profunde ale apei și în nămol. Ajuns la suprafața H_2S este oxidat la sulfat, ceea ce are o importanță majoră, deoarece este toxic pentru organisme.

H_2S poate fi oxidat prin reacții care implică participarea oxigenului atomic (O) sau molecular (O_2) sau a ozonului (O_3).

Oxidarea H_2S de către oxigenul atomic este realizată în cea mai mare parte în smogul fotochimic și în stratosferă, după reacția:



HS este transformat apoi într-o secvență de reacție la SO_2 , SO_3 și H_2SO_4 . Ciclul bio-geo-chimic al sulfului în mediile acvatice naturale are o importanță majoră în apa mărilor și a oceanelor, datorită conținutului mare în sulfat ($2,65 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{g}/\text{H}_2\text{O}$), ca și în lacurile acide sau cele bogat mineralizate.

În straturile profunde și în nămol, principala sursă de H_2S care se acumulează în sedimente este reprezentată de bacteriile sulforeducătoare, strict anaerobe.

H_2S din nămolul organic interacționează cu ionii feroși, determinând formarea de FeS , care se depune determinând culoarea neagră a nămolului. Excedentul de H_2S este oxidat de bacterii.

În mediul marin procesele sunt asemănătoare, dar se produc în două zone distincte:

⇒ la o adâncime de 200-300 m, corespunzând unei zone aerobe. Substanțele organice mai ușor oxidabile formate în zona eufotică sunt atacate în aceasta regiune, utilizând sulfatul ca acceptor de electroni;

⇒ substanțele mai puțin oxidabile, care ajung la fundul bazinului, servesc ca sursă de energie pentru reducerea sulfatului.

În apele dulci hidrogenul sulfurat ia naștere, în cea mai mare parte, din descompunerea proteinelor sub acțiunea bacteriilor. În timp ce în Marea Neagră, 99% din hidrogenul sulfurat provine din reducerea sulfatilor sub acțiunea bacteriilor sulfurat reducătoare din speciile *Microspira aestuarii*, *Desulfovibro desulfuricans*, și numai 1% din descompunerea substanțelor organice cu sulf de către bacteriile din genul *Clostridium*.

Formarea H_2S este favorizată de cantitățile reduse de oxigen, de slaba circulație a apei și de concentrațiile ridicate de sulfat din unele ape. Hidrogenul sulfurat este toxic pentru majoritatea hidrobionților, dozele letale fiind foarte mici. Unele organisme acvatice precum alga *Oscillatoria coerulescens*, rotiferul *Brachionus palla*, crustaceul *Cyclopus strenuus* suportă concentrații relativ crescute de H_2S .

Speciile detritofage care trăiesc în mâlurile bogate în substanțe organice în descompunere precum polichetul *Nereis diversicolor* suportă concentrații de H_2S până la 20 mg/l.

Metanul sau „gazul de baltă” se formează în apa unor ecosisteme stagnante, în urma descompunerii celulozei provenite din biomasa macrofitelor bentonice sub acțiunea metanbacteriilor.

CH_4 este un gaz toxic pentru majoritatea hidrobionților, prezența lui în apă arată un proces intens de acumulare a substanțelor organice, un

mare deficit de O_2 și un avansat stadiu de eutrofizare a bazinului respectiv.

2.6.3. Substanțele organice solvite în apă

Substanțele organice din apă sunt după natura lor chimică protide, aminoacizi, vitamine, lipide, glucide și compuși intermediari ai acestora. După originea lor, ele pot fi autohtone, fiind rezultatul activității biologice din respectivul ecosistem sau alohtone, aduse în bazin de apele de șiroire.

Substanțele organice autohtone pot proveni din corpul hidrobionților precum proteinele, lignina, celuloza, sau din activitatea metabolică a hidrobionților precum substanțele ectocrine.

Substanța organică solvită în apă reprezintă 90-98% din cantitatea totală de substanță organică conținută în apă. Bacteriile, protozoarele și unele alge planctonice pot folosi direct substanțele organice dizolvate în apă, în dezvoltarea lor. Există date care arată că aceste substanțe pot fi utilizate și de rotifere, crustacee (Riley, 1963) sau bivalve.

Substanțele ectocrine, rezultate din metabolism și eliminate în mediul acvatic, pot avea rol stimulator sau inhibitor a unor procese ce se desfășoară în apă. În biocenoză, ele pot inhiba sau stimula metabolismul altor specii sau interveni în succesiunea normală a grupelor taxonomice de alge și zooplancton în cadrul ecosistemului.

Concentrația substanțelor organice din apă poate fi apreciată și prin consumul biochimic de oxigen care reprezintă cantitatea de oxigen consumată de microorganisme într-un interval de timp pentru descompunerea biochimică a substanțelor organice din apă. Timpul standard este de 5 zile la temperatura de 20°C (CBO_5^{20}).

Cantitatea de substanțe organice din apă îi conferă o anumită putere reducătoare care se determină prin cantitatea de permanganat de potasiu necesară pentru oxidarea apei în mediu acid.

2.6.4. Ioni metalici

Metalele grele prezente normal în natură nu sunt periculoase pentru mediu, deoarece sunt prezente doar în cantități foarte mici. Metalele grele devin poluanți doar dacă apar în mediu în cantități mai mari uneori cu mult mai mari decât nivelul natural și de obicei cauza acestui fapt este industrializarea.

Metalele prezente în urme în apă se pot clasifica în 5 categorii:

- Metale care alterează proprietăți organoleptice ale apei: Fe, Mn, Cu și Zn

- Metale toxice în concentrații mici: As, B, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb și Se
- Metale: Ag, Be, Bi, Ni, Sb care devin toxice numai când depășesc anumite concentrații.

- Metale netoxice la nivelul de concentrație de ordinul ppm (mg/l apă): Ga, Ge, Sn, Sr, Ti, V, Zn

- Metale care la nivelul de concentrație ppb până la ppm sunt nutrienți iar la nivele mai mari sunt toxici: B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn

În apă, metalele sunt prezente în diferite forme și anume:

- Metale dizolvate: partea de metale din apă neacidulată care trece printr-un filtru de membrană de 0,45 micrometri

- Metale prezente în suspensie: partea de metale din apa neacidulată care este reținută de filtru de membrană de 0,45 μ

- Metale totale: Concentrația totală de metale din apă determinată după o dezagregare puternică (încă se mai folosește apa regală) sau suma metalelor dizolvate și metalelor în suspensie

- Metale extractibile în mediul acid: Concentrația metalelor din proba de apă după ce proba nefiltrată este tratată la cald cu acid mineral diluat. Reprezentanții cei mai studiați sunt: cadmiul, cromul, mercurul, plumbul, staniul, arsenul și manganul.

Cadmiu (Cd)

Surse. Este larg răspândit în crusta terestră, în general asociat cu zinc și cupru. Sursele antropogene ale cadmiului în mediu sunt: electrodepuneri; stabilizatori pentru mase plastice; pigmenți; acumulatori nichel-cadmiu.

Mici cantități de cadmiu sunt prezente în țigări, cafea, ceai, îngrășăminte fosfatice, rezultă la arderea cărbunilor. Nivelul de cadmiu este mai mare în orașe decât în zone rurale, datorită activităților industriale.

Cadmiul nu este considerat un element esențial în procesele biologice, dar datorită proprietăților asemănătoare cu cele ale zincului, îl poate înlocui pe acesta în enzime; datorită toxicității ridicate prezintă un pericol ridicat pentru organismul uman. Otrăvirea cu cadmiu duce la porozitatea oaselor și în extremis poate duce la colaps scheletic (boala Itai-itai, din unele zone de prelucrare ale zincului din Japonia).

Cadmiul este o otrăvă cumulativă și nivelul maxim admis în apa de băut este de 0,005 ppm.

Cadmiul se prezintă în mediu în general sub formă dizolvată ca ioni Cd^{2+} , dar și compuși de cadmiu insolubili (CdS precipitat galben).

În apele naturale care conțin ioni carbonați are loc precipitarea CdCO_3



În contact cu apele acide carbonatul de cadmiu va trece în soluție :



Crom (Cr)

Majoritatea rocilor și solurilor conțin mici cantități de crom. În stare naturală cromul este în forme insolubile, cele solubile găsite în sol sunt rezultatul contaminării datorate emisiilor industriale.

Sursele antropogene cele mai importante ale cromului din mediu sunt:

- procesele de tăbăcire a pieilor
- acoperirea metalelor.

În procesul de tăbăcire a pieilor se folosește sulfatul de crom ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$) în mediul bazic. În procesele de cromare se folosește cromatul de sodiu ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) în mediul de H_2SO_4 . Soluțiile reziduale vor conține un amestec de dicromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) și cromat (CrO_4^{2-}), în care cromul este în stare de oxidare șase și ioni de crom în stare de oxidare trei, Cr^{3+} .

Cromul are multe utilizări și sub formă de aliaje, ca agent oxidant, inhibitor al coroziunii, pigment pentru textile și sticle etc.

Ionul cromat și dicromat în care cromul este în stare de oxidare superioară adică Cr(VI), se reduce ușor de către substanțele organice din mediu la Cr(III).

Dintre cele două forme solubile Cr(III) și Cr(VI), cromul hexavalent este cancerigen și valoarea maximă admisă în apă este de 0,05 ppm.

Cromatul este iritant pentru ochi, nas și plămâni. Expunerea prelungită la cromăți poate provoca efecte adverse asupra ficatului, rinichilor și poate produce cancer. Concentrații mici de cromat pot cauza dermatite.

Mercur (Hg)

Mercurul pătrunde în mediul acvatic din surse naturale prin meteorizare, dar și în urma activităților umane ca de exemplu:

- ape reziduale industriale din industria cloro-sodică și din industrii care folosesc ca și catalizator de regulă HgSO_4 ;
- din operații miniere;
- din agricultură unde se folosesc compușii mercurului ca fungicide (conservarea semințelor de porumb).

În mediu, mercurul se va comporta în funcție de condițiile în care se va găsi.

În condiții anaerobe, ionul mercur se transformă în sulfură de mercur insolubilă:



Ca sulfură de mercur, foarte greu solubilă și nevolatilă, mercurul nu prezintă pericol semnificativ.

În condiții aerobe, ionii de mercur se metilează formând ionul metilmercur:



Deoarece acest cation este solubil în apă și greu de eliminat din țesuturi, are tendința de a se acumula și are o anumită pericolozitate. Metilarea ulterioară produce dimetilmercur:



Dimetilmercurul este insolubil și deci nu se adsoarbe ușor din soluție, este însă volatil și poate pătrunde în lanțul trofic prin atmosferă.

Pericolul pe care îl reprezintă mercurul depinde de forma lui chimică.

Ionul anorganic Hg^{2+} perturbă funcțiile ficatului și rinichilor. Ionul metilmercur are efect asupra irigării sanguine a creierului și produce depresii, iritabilitate, paralizie, sângerări etc. Ambele forme ale mercurului interacționează cu sulful din proteine și enzimele, perturbându-le funcționarea normală, dar complexii formați cu cele două forme sunt diferiți și vor avea efecte diferite în diferitele părți ale corpului. Metilarea mercurului are loc și în mediul apos. În acest caz mercurul se poate bioconcentra în pești, motiv pentru care s-au stabilit regulamente naționale legate de nivelul admis de mercur în pești de 1 ppb.

Plumb (Pb)

Plumbul este unul din cele mai abundente metale grele din natură și a fost printre primele metale folosite de om pe scară largă. Nu este un element nutrițional esențial și este toxic pentru om. O sursă importantă de plumb în mediu este activitatea industrială, în special sub formă de metal (ca și conducte, cabluri, acumulatori), dar și sub formă de compuși (ca și coloranți sau aditivi pentru benzine precum ET_4Pb).

Sursa antropogenă cea mai importantă a plumbului în mediu este combustia benzinei cu plumb. În benzină se adaugă plumb sub formă de $\text{Pb}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, dar și diverse combinații organoclorurate sau organobromurate ca de exemplu $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ și $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$. În emisiile de la automobile plumbul va fi sub formă de halogenuri volatile PbBrCl . În cazul temperaturii scăzute aerosolii de PbBrCl vor avea diametrul sub 2 microni și vor pătrunde ușor în plămâni unde vor fi metabolizați.

Principalele surse de expunere umană la plumb sunt:

- inhalarea particulelor din aer
- ingerarea plumbului din hrană
- plumbul din apă
- plumbul din fumul de țigară.

În mediu plumbul suferă puține transformări și se va găsi ca ion Pb^{2+} sau ca și compuși de plumb insolubili. Schimbările în mediu depind de unele procese de precipitare și dizolvare în funcție de condițiile ambientale.

Plumbul se leagă puternic de enzime și proteine (inclusiv hemoglobină) ca ADN și ARN, perturbând multe procese metabolice. Plumbul este o otravă cumulativă. Timpul de rezidență în sânge și țesuturi moi este de o lună, dar în ficat este de 50 de ani. Simptomele otrăvirii cu plumb includ: hipertensiune, hiperactivitate, afecțiuni ale creierului, perturbări ale fluxului sangvin.

Limita maxim admisă pentru plumbul din apă de băut este de 0,01 ppm.

Staniu (Sn)

Compușii staniului sunt chimicale cu efecte variate pentru mediu. În timp ce compușii anorganici ai staniului au toxicitate scăzută, compușii organometalici ca tributilstaniu $[Sn(Bu)_3]^+$, trifenilstaniu $[Sn(Ph)_3]^+$ sunt foarte toxici. Sunt constituenți ai vopselelor antivegetative, folosite la vopsirea vapoarelor și altor ambarcațiuni, și ca atare s-a stabilit limita în apele de port la 0,002 - 0,008 ppb.

Arsen (As)

Arsenul este cel mai important element nemetalic al apelor, foarte toxic. Doza letală este de 100 de mg la ingerare. Unii compuși ai arsenului sunt cancerigeni.

Arsenul se găsește în stările de oxidare III și V, ca în compușii H_3AsO_3 , $As(OH)_3$ și H_3AsO_4 .

Compușii arsenului au fost folosiți ca insecticide (arsenatul de sodiu și cupru), care nu se mai folosesc. Din arderea combustibilului fosil, anual în atmosferă ajung în jur de 5000 de tone de arsen. Acesta este concentrat în aerosoli și de aici ajunge în hidrosferă.

În mediul apos arsenul este prezent sub formă de compuși anorganici ca:

- $As(OH)_3$ sau unul din ionii ce derivă de la acidul arsenios $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$, AsO_3^{3-} .

- H_3AsO_4 , sau unul din ionii care derivă de la acidul arsenic: H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-} . Arsenul se concentrează în lanțul trofic uzual în forma speciilor metilate ca dimetilarsina, $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$, acid metilarsenic $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$, acid dimetilarsinic $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})_2$.

Corpul uman poate elimina destul de eficient arsenul elementar, dar și arsenul în stare de oxidare +5 prin rinichi, în schimb arsenul în stare de oxidare +3 se acumulează în piele, unghii, păr și mai ales în diferite organe interne.

Simptomele otrăvirii cronice cu arsen sunt: pierderea poftei de mâncare, stări de vomă, diareea, slăbiciune generală, neurite periferice. Moartea datorată expunerii cronice la arsen pare naturală, motiv pentru care a fost folosit în decursul istoriei ca otrava preferată a familiilor regale.

2.6.5. Reziduul fix

Reprezintă totalitatea substanțelor dizolvate în apă, stabile, după evaporarea la 105°C , marea majoritate a acestora fiind de natură anorganică. Valoarea reziduului fix în diferite ape naturale variază în funcție de caracteristicile rocilor cu care apele vin în contact. Conținutul mineral al apelor naturale depinde și de condițiile meteorologice și climatologice. Astfel, în perioadele cu precipitații sau în cele de topire a zăpezilor apele curgătoare își reduc mineralizarea datorită diluării lor cu ape ce au conținut mineral mai scăzut.

În general se recomandă ca reziduul fix să nu depășească 500 mg/l în cazul surselor pentru apă de băut. Valorile ridicate ale reziduului fix pot avea urmări economice negative, sau efecte fiziologice dăunătoare și pot conferi apelor gust sau miros neplăcut. Conținuturile mari de sulfati și cloruri, conferă adesea apei însușiri corozive.

Uneori în apele naturale concentrația sărurilor poate fi sub nivelul optim pentru dezvoltarea viețuitoarelor acvatice, astfel încât adăugarea de săruri poate avea efecte favorabile din acest punct de vedere. În schimb, există limite de admisibilitate pentru concentrațiile mari peste care efectele osmotice provoacă deshidratarea celulelor tisulare.

Pentru conservarea faunei este recomandabil ca apa să nu conțină mai mult de 50 milimoli de substanțe dizolvate, ceea ce echivalează cu 1,5 g/l clorură de sodiu. O astfel de recomandare presupune desigur că substanțele dizolvate sunt netoxice. Pe de altă parte, se recomandă ca totalul substanțelor dizolvate să nu depășească cu mai mult decât 1/3 concentrația normală în sursa de apă respectivă. Această ultimă restricție se bazează pe faptul că sursele de hrană pentru consumatorii acvatici (ci-

ar fi diatomcele) pot fi mult mai sensibile la materialele dizolvate decât organismele care le consumă. Distrugerea sursei de hrană poate conduce odată cu dispariția unor organisme dorite, la proliferarea altora dăunătoare.

2.6.6. Substanțele radioactive din apele naturale

Cele mai frecvente elemente radioactive din ape sunt: uraniul, toriu-232, radiu-226, carbonul, potasiul și stronțitul. În apele continentale cel mai frecvent radionuclid este potasiul iar în cele marine stronțitul. Elementele radioactive prezente în apă își au originea în litosferă, rocile granitice, fiind mai bogate în aceste elemente decât cele bazaltice. Aceasta explică radioactivitatea variabilă a izvoarelor. Carbonul radioactiv (^{14}C) ia naștere din azotul atmosferic sub acțiunea radiațiilor cosmice de unde este antrenat de precipitații.

Impurificarea radioactivă a apelor provine din industria extractivă, din laboratoarele care utilizează aceste substanțe, din practica industrială și agricolă, sau de la instalațiile de foraj etc. Operațiile de concentrare a minereurilor radioactive: extragerea, concasarea, măcinarea, ca și cele de rafinare și purificare, se realizează cu consum mare de apă. Aceasta se încarcă cu materii în suspensie, săruri dizolvate și impurificate radioactiv. Nămolul format conține de asemenea elemente radioactive.

Pentru răcirea reactoarelor nucleare se folosește apă, într-un circuit primar, închis și unul secundar, deschis, în acesta din urmă putându-se produce o contaminare radioactivă a apei.

Apele reziduale cu potențial mare de contaminare mai rezultă și din instalațiile în care se tratează și se separă substanțele radioactive. Pericolul de contaminare prin apele reziduale este ceva mai redus, deoarece în unele cazuri se utilizează îndeosebi elemente care după utilizare au o radioactivitate mai redusă.

Deși în apă sunt trimise cantități nesemnificative de materii radioactive, acestea se concentrează însă în organismele acvatice și în acest fel, radioactivitatea devine foarte periculoasă, deoarece concentrația în organisme poate ajunge de câteva mii de ori mai mare decât în apă.

Evacuarea apelor uzate radioactive în apele de suprafață și subterane prezintă pericole deosebite, datorită acțiunii radiațiilor asupra organismelor vii. Efectele substanțelor radioactive asupra organismelor depind atât de concentrația radionuclizilor, cât și de modul cum acestea acționează din exteriorul sau din interiorul organismului, sursele interne fiind cele mai periculoase.

2.6.7. Compușii organici refractari

În acest grup de contaminanți sunt incluse diferite clase de compuși organici și anume:

- alcani clorurați (CCl_4 , PVC....);
- benzen;
- hidrocarburi aromatice polinucleare (HAP);
- pesticide;
- fenoli și clorofenoli;
- trihalometani;

Alcanii clorurați

Alcanii clorurați se folosesc ca atare sau ca intermediari în producerea altor compuși organoclorurați. Se produc în industria chimică în mari cantități și se regăsesc în apa brută dar și în apa potabilă. Un reprezentant semnificativ este tetraclorura de carbon (CCl_4) folosită ca solvent dar și ca pulverizator pentru aerosoli. Acești compuși sunt cancerigeni și nivelul limită în apa de băut este de 3 ppb.

Alt grup de compuși organoclorurați mult utilizați în diferite procese industriale ca solvenți, soluții de curățare sau intermediari, sunt cloroetanii.

În general sunt compuși foarte volatili și deci se vor găsi în aer și mai puțin în apă. Cel mai reprezentativ compus este clorura de vinil, monomerul și precursorul policlorurii de vinil (PVC) cel mai utilizat material plastic la nivel mondial.

PVC (policlorura de vinil) a fost identificată în apa de băut unde apare datorită țevilor de PVC din sistemul de distribuție al apei. Clorura de vinil este cancerigenă și mutagenă.

Alți compuși din această clasă sunt 1,1-dicloroetan, tricloroetan și tetracloroetan.

Pentru apa potabilă s-a propus limita de concentrație în cazul PVC de 20 micrograme la litru.

Hidrocarburi aromatice polinucleare (HAP)

Medicul englez Sir Persival Pott a semnalat în 1975, legătura dintre funingine și cancer. Acesta a fost primul pas în domeniul carcinogenezei chimice. În 1933, Cook și colaboratorii au izolat din funinginea obținută la arderea cărbunilor o cantitate mică de benzo(a)piren și din acest moment compușii aromatici policiclici (PAC) apar pe lista substanțelor chimice potențial cancerigene.

Hidrocarburile aromatice policiclice sunt un grup mare de compuși organici ce pot apărea în mediu (aer, apă și sol) atât din surse naturale cât

și din surse antropogene. În general apar în mediu în urma proceselor de combustie. Deci primul mediu în care ajung este atmosfera și de aici apoi ajung în apă și sol.

Sursele naturale majore în special a hidrocarburilor aromatice polinucleare (HAP) sunt erupțiile vulcanice și incendiarea pădurilor și preeriilor.

Sursele antropogene includ arderea combustibililor fosili, incinerări de reziduuri municipale și agricole, prelucrarea cărbunilor, obținerea asfaltului, rafinarea petrolului, producerea aluminiului și multe alte activități industriale. Ca atare HAP se vor găsi în concentrații apreciabile în zonele urbane, în apele de coastă și în apele de suprafață.

HAP au primit o atenție deosebită datorită faptului că unii din reprezentanți s-au dovedit a fi cancerigeni. Ulterior în mediu s-au identificat și PAC, hidrocarburi policiclice cu heterocicluri care conțin N, S, O ca și alchil, nitro, amino, cloro și ciano derivați ai HAP. Astăzi se crede ca 80% din cancerele umane au cauze derivate din mediu iar PAC conțin grupul cel mai numeros de substanțe chimice potențial cancerigene.

Pentru mediu sunt importanți compușii începând cu două cicluri benzenice condensate (naftalina) $C_{10}H_8$ până la coronene $C_{24}H_{12}$. Proprietățile fizice și chimice ale HAP variază cu masa moleculară. Uniunea Europeană și EPA US au identificat 16 HAP nesubstituie ca poluanți prioritari care prezintă un risc potențial pentru sănătatea umană. Enumerăm în continuare acești compuși și câteva din proprietățile lor fizice mai importante: naftalina, acenaftena, acenaftilena, fluoren, fluorantren, antracen, benzoantracen, benzo-fluorantren, dibenzoantracen, fenantren, crizen, piren, benzoapiren, indenopiren, benzoperilen și coronen.

În procesul de combustie a substanțelor organice se formează HAP care în prezența oxigenului poate ajunge până la $CO_2 + H_2O$. În atmosfera cu oxigen insuficient se vor forma și persista mai mult, unii reprezentanți ai HAP. Cantitatea de HAP ce se formează depinde de temperatura de combustie și de materia organică supusă combustiei (cărbune, celuloză, tutun, polietilenă, alte materiale polimere).

HAP din atmosferă ajung în apele de suprafață și se estimează că 10-80% din HAP care se găsesc în oceane provin din atmosferă. Astfel în Marea Mediterană ajung anual din atmosferă 47,5 tone, în timp ce râurile contribuie doar cu 1,3-1,5 tone pe an.

Efluenții industriali reprezintă o altă sursă de HAP pentru apele de suprafață, în special cei din industria chimică (solvenți, lubrifianți, coloranți, insecticide). Printre compușii găsiți în acești efluenți se numără

și: naftaline, acetonaftaline, fluorene, fenantrene. Urmează apoi industria petrolieră și cea de cărbune.

Apele municipale reziduale constituie și ele o sursă importantă de HAP, inclusiv stațiile de tratare ale apelor reziduale.

HAP din apele subterane provin din: apele de suprafață poluate, apele de irigații ce provin din efluenții poluați și din solurile contaminate. În SUA s-a estimat că în apele subterane concentrația HAP este de aproximativ 0,2-6,9 ng/l iar în apele de suprafață de 0,1-800 ng/l.

HAP ajung și în apa de băut prin intermediul apelor de suprafață sau cele subterane folosite pentru potabilizare, dar pot apărea chiar în procesul de potabilizare în etapa de dezinfecție în care se folosește clorul (Cl_2) când prin prezența unor compuși organici din apă se formează hidrocarburi poliaromatice clorate și oxigenate.

O importantă proprietate a HAP este persistența în mediu care depinde de numărul ciclurilor condensate. Cu cât numărul ciclurilor este mai mare cu atât persistența în mediu este mai mare.

După ce au ajuns în mediul acvatic, comportamentul și modificările pe care le suferă depind de proprietățile lor fizico-chimice (volatilitate, dizolvare, adsorbție pe solide din suspensie, sedimentare, degradare abiotică, acumulare în organisme etc).

Directiva UE 80/778/EEC stipulează un nivel maxim de HAP admis în apa de băut de 0,2 ng/l pentru fluorantren, benzo fluorantren, benzoperilen și indenopiren. Nivelul maxim pentru totalitatea HAP în apele de suprafață poate ajunge la 1 ppb.

Expunerea noastră la HAP și deci reducerea riscului de cancer la oameni și animale se poate realiza prin:

- evitarea expunerii active și pasive la fumul de țigară;
- reducerea folosirii pentru foc a materialului lemnos;
- consumul limitat de hrana afumată și grătare;
- reducerea folosirii produselor cosmetice și șampoanelor care conțin gudron de cărbune;
- folosirea hainelor de protecție la manipularea produselor tratate cu creozot, pentaclorfenol sau alte HAP;
- evitarea gazelor de eșapament sau a altor surse industriale care conțin HAP.

2.6.8. Pesticide

Pesticidele folosite în agricultură includ erbicide (pentru distrugerea buruienilor), insecticide (distrugerea insectelor), fungicide (distrugerea

fungilor), nematocide (distrugerea nematodelor), rodenticide (otrăvuri pentru rozătoare), acaricide (pentru păianjeni), algicide (împotriva algalor).

După natura chimică, pesticidele pot fi grupate în: substanțe anorganice: toxice respiratorii (HCN, SO₂, H₂S, verde de Paris); acid boric, borax (momeli); silicoaerogel (pentru gândacii de bucătărie); substanțe organice : naturale și de sinteză.

Putem spune că agricultura este una din puținele activități umane în care chimicalele sunt introduse în mediu în mod intenționat, cu scopul de a omorî unele plante sau organisme.

Unele chimicale au fost folosite ca pesticide în agricultură înainte de anul 1940 (sulf, nicotină, var, kersen). Epoca lor începe după ce chimistul suedez Paul Muller patentează metoda de obținere a DDT-ului (1939). Deși pesticidele au contribuit la eradicarea sau diminuarea unor peste, au apărut în timp și efectele negative. Cel mai grav efect negativ constă în pierderea biodiversității, dar și a unor consecințe negative asupra sănătății umane.

Pesticidele afectează sănătatea umană prin: manipularea acestor produse, atacul asupra pielii, inhalarea prafului sau spray-ului și prin consumul de hrană sau apă contaminată cu pesticide. În cazul apelor contaminate cu pesticide, impactul ecologic se datorează în principal capacității de bioconcentrare și biomagnificare a pesticidelor din apă în organisme. Primul rezervor pentru unele pesticide sunt țesuturile grase. DDT-ul (dicloro-difenil-tricloroetan) un insecticid persistent folosit începând cu anul 1939 și interzis în 1960, este un compus lipofilic care se acumulează în țesuturile peștilor, dar și al oamenilor care consumă acești pești.

Insecticidele organoclorurate cuprind derivați halogenați ai difeniletanului (DDT) și ciclohexanului (HCH), derivați halogenați policiclici (Aldrix, Dieldrin, Clordan, Heptaclor), derivați terpenici (Toxafen). Pesticidele din această clasă sunt rezistente la atac abiotic sau biotic, și se degradează lent. Astfel DDT-ul are $t_{1/2}$ în sol de 2-15 ani; Dieldrin de 0,5-3 ani; Lindan de 0,04-0,7 ani și Aldrin de 0,06-16 ani.

Hidrocarburile clorurate datorită structurii chimice și anume a legăturilor C-H, C-Cl și mai puțin C-C, sunt compuși lipofilici (solubili în grăsimi) și greu solubili în apă.

DDT-ul dar și alte pesticide pot să ajungă la concentrații din ce în ce mai mari în cadrul lanțului trofic și anume concentrațiile cele mai mari se vor găsi în prădătorii din vârful lanțului trofic, inclusiv omul.

Hidrocarburile clorurate folosite ca pesticide sunt toxice pentru mai multe specii de pești chiar și la concentrații mai mici de 1 mg/l. Sunt și neurotoxici și au ca efect ecologic reducerea reproducerii unor păsări de pradă.

Insecticidele organofosforice (circa 50.000 de produse) provin din compuși organofosfatici, având o legătură $-P=O$ și 3 legături $-P-O$, au solubilitatea mai mare în apă și lipofilicitate mai scăzută. Solubilitatea insectidelor organofosforice este cuprinsă între 25-10.000 mg/l față de doar 6-200 g pentru compuși halogenați. Compușii din această clasă o dată ajunși în apă vor hidroliza. Reacția de hidroliză depinde de pH-ul mediului și $t_{1/2}$ poate fi de ordinul zilelor: Malation 3-7 zile, Paration 7-10 zile și Dimetoate 11-37 zile.

Pesticidele organofosforice sunt toxice pentru o mare varietate de biote, de la mamifere la insecte și acțiunea lor constă în inhibarea activității enzimatică în special al acetilcolinesterazei. Doza letală pentru paration $DL_{50} = 6,4$ mg/kg corp, iar pentru metilparation $DL_{50} = 15,0$ mg/kg corp.

Carbamații sunt insecticide care posedă un ciclu aromatic, hidrogen și alte grupări funcționale.

Aceste pesticide sunt molecule polare (între esteri și amide) și deci sunt relativ solubile în apă. Astfel Carbaryl are $S=120$ mg/l. În mediu, aceste pesticide au persistența limitată între 1,6 zile și 4 săptămâni, deoarece grupa esterică hidrolizează ușor în contact cu apa.

Carbamatii sunt extrem de toxici pentru mamifere ($DL_{50} = 400$ mg/kg).

Pyretrine și Pyrethroizi sunt produse naturale. Insecticidul natural "Pyrethrum" a fost descoperit în speciile de crizanteme, plante originare din Iran și Kenya. În structura lor există grupe polare ($C=O$), dar și grupe nepolare. Sunt uleiuri solubile în alcool și acetonă și puțin solubile în apă. Pot fi considerați ca și compuși lipofilici. Majoritatea sunt greu volatili (masa moleculară mare) cu excepția unui compus sintetic Allethrin (sintetizat în 1949) folosit în spray-uri contra țânțarilor.

Piretroizii sunt neurotoxici. Cei naturali pot fi ușor degradați atât de mamifere cât și de insecte. Cei sintetici au toxicitate mare pentru pești. Toxicitatea scăzută pentru mamifere se datorează detoxifierii enzimatică în aceste organisme vii.

Piretroizii naturali sunt susceptibili la hidroliză iar datorită dublei legături conjugate ($C=C$ $C=O$) pot fi și participanți la reacțiile fotochimice.

Erbicidele

Au la bază acidul fenoxiacetic, fiind sintetizate în timpul celui de al doilea război mondial. Câteva exemple de erbicide din această categorie sunt: acid diclorfenoxi-acetic, acid triclorfenoxiacetic, acid monoclor-metilfenoxiacetic.

Sunt substanțe polare, relativ solubile în apă și au o toxicitate redusă pentru animale acvaticе. Persistența lor în mediu este mică iar principala problemă de mediu este formarea în timpul sintezei lor a produsului secundar *dioxină* și în special a *TCDD* (tetraclor-dibenzodioxina).

TCDD este cea mai toxică substanță sintetizată vreodată și în produsul final concentrația maximă admisă pentru TCDD este de 1 ppm.

În afară de efectele cronice unele tipuri de pesticide pot avea și efecte ecologice, adică pot afecta nu doar indivizi ci și ecosisteme. Astfel au fost sesizate o serie de modificări ale unor specii acvaticе, dispariția unor păsări de pradă (unele specii de vulturi), micșorarea zooplanc-tonului *daphnia magna* etc. Toate acestea se datorează excesului de pesticide folosite în agricultură și pătrunderea lor în ape cum ar fi Marea Nordului.

Organizația Mondială a Sănătății (WHO) a propus o clasificare a pesticidelor pe baza dozei letale, redată în tabelul 2.5.

Există și scări de toxicitate relativă, în care gradul de toxicitate ia valori cuprinse între 1-5 (1 înseamnă toxicitate minimă, iar 5 înseamnă toxicitate maximă).

Tabel 2.5

Clasificarea pesticidelor în funcție de DL₅₀

Clasa	Periculozitatea	DL ₅₀ (mg/kg corp)			
		Oral		Cutanat	
		Solid	Lichid	Solid	Lichid
I _a	Extrem de periculoase	<5	<20	<10	<40
I _b	Foarte	5-50	20-200	10-100	40 - 400
II	Moderat de periculoase	50 - 500	200 - 2000	100-1000	400 - 4000
III	Puțin periculoase	>500	>2000	>1000	>4000

Unele pesticide periculoase ca: Aldrin, Dieldrin, Clordan, Hexaclorobenzen (HCB), Heptaclor, Lindan, Metoxiclor sunt interzise în

unele țări și se încearcă înlocuirea lor pe cât posibil cu produși naturali. Ele fac obiectul Convenției de la Stockholm din mai 2001. Această convenție conține reglementări cu privire la folosirea și producerea a 12 POP-uri.

Concentrația totală pentru compușii organici refractari se recomandă a fi de 1.0 ppb.

Conform cerințelor ecotoxicologice menționate în directiva EU 79/831, substanțele chimice sunt grupate pe trei nivele:

- Nivelul 0 - compuși noi:

- Proprietăți fizico-chimice (presiunea de vapori, solubilitatea în apă);

- Degradarea abiotică și biotică (prin determinarea oxigenului biochimic dizolvat și a oxigenului biochimic dizolvat / consumul de oxigen dizolvat);

- Toxicitatea acută pentru daphnia și pești-testul de inhibiție al creșterii algei.

- Nivelul 1 - producția peste 100 tone/an:

- studiul efectului în timp la *daphnia* (21 zile) și pești (14 zile);

- teste pe alte plante și organisme (rame);

- teste de bioacumulare;

- studii de biodegradare în timp;

- teste adiționale de acumulare, degradare și transport;

- studii prelungite privind toxicitatea la pești, incluzând reproducerea lor;

- Nivelul 2 - producția peste 1000 tone/an studiul toxicității la păsări:

- alte teste bazate pe schimbările de mediu.

Pesticide biologice

În ultima perioadă se încearcă înlocuirea pesticidelor chimice de sinteză cu alternative naturale/biologice. Pesticidele biologice se bazează pe anumite microorganisme patogene, oferind o soluție ecologică datorită specificității lor ridicate. Microorganismele patogene folosite ca biopesticide includ: fungi, bacterii, viruși și protozoare. Biopesticidele se pot utiliza cu succes și în cazurile în care s-a dezvoltat o rezistență față de pesticidele chimice. Biopesticidele produc reziduuri netoxice și nu sunt periculoase pentru insectele benefice, pentru om și alte viețuitoare.

Benzen, mono- și diclorbenzen

Benzen și toluen se obțin la prelucrarea țițeiului dar și ca produși secundari ai gazului natural. Se folosesc mult în industria chimică ca intermediari în producerea stirenului, fenolului, acetonei, ciclo-hexanului.

Toluenul se utilizează în mari cantități în industria plasticelor, vopselelor, detergenților și a aditivilor pentru benzine. Datorită proprietăților toxice în ape se recomandă pentru benzen nivelul de 10 ppb.

Mono și diclor benzenul sunt folosiți ca solvenți în sinteza unor insecticide, în sinteza fenolului și ca intermediari pentru vopsele, deodoranți, fluide dielectrice, insecticide etc. Proprietăți ce privesc mediul sunt cele ale benzenului plus cele ale compușilor organoclorurați.

Fenoli și clorfenoli

Fenolii ajung în apă în principal din industria petrochimică iar clorfenolii din folosirea în agricultură a pesticidelor clorofenolice. Clorofenoli mai apar în apă chiar în procesul de potabilizare în etapa de dezinfecție cu clor în cazul apelor ce conțin în acel moment fenol. Din cauza gustului și mirosului neplăcut, limita individuală pentru prezența fenolilor în apa potabilă este de 0,1 ppb.

Trihalometani

Dintre trihalometani ne referim la cloroform, CHCl_3 , și bromoform, CHBr_3 , care apar ca poluanți secundari în procesul de dezinfecție a apei cu clor în cazul prezenței în apă a materiei organice. Trihalometanii au efecte adverse asupra sănătății și se recomandă ca valoarea limită pentru cloroform în apa potabilă să fie de 30 ppb.

Hidrocarburi petroliere (HP)

Petrolul este combustibilul cel mai important al societății noastre, dar și sursa principală pentru produse ca: materiale sintetice plastice, uleiuri, lubrifiante, bitum etc. Petrolul reprezintă un pericol pentru mediu acvatic datorită scurgerilor în oceane din timpul transportului, scurgeri care se ridică la câteva milioane de tone/an. Oceanele au fost considerate multă vreme calea cea mai ușoară de diluare a reziduurilor industriale și municipale. Datorită activității EPA din diferite țări dezvoltate dar și a organizației Greepeace s-a interzis contaminarea apelor mărilor și oceanelor cu reziduuri de orice fel.

Constituentul principal al petrolului îl reprezintă hidrocarburile (50-90%) formate din n-alcani, alcani ramificați, cicloalcani și hidrocarburi aromatice (20%). O parte din hidrocarburile aromatice sunt din clasa HAP, benzopirenul fiind un compus preponderent. Alți constituenți sunt compușii polari care conțin heteroatomi ca O, N, S. Există o varietate de compuși ai sulfului precum: H_2S , R-SH, R-S-R și derivați tiofenici, dintre aceștia menționăm:

- etantiol: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-SH}$;
- sulfura de dimetil: $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$;
- tiociclohexan;

- dibenzotiofen.

Dintre proprietățile fizice ale petrolului pentru mediu sunt importante:

- densitatea < 1 , ceea ce va face ca pata de petrol să plutească la suprafața apei întinzându-se pe suprafețe mari (grosimea stratului de petrol pe apă este de 0,1 mm);

- solubilitatea;

- volatilitatea.

Petrolul formează cu apa emulsii: petrol/apă și apă/petrol.

Gustul hidrocarburilor petroliere este foarte neplăcut pentru ființa umană. Toate componentele țițeiului au viteze diferite de biodegradare. Atât țițeiul cât și produsul rafinat conțin o varietate de compuși toxici. Compușii cu masa moleculară mică, nu sunt foarte periculoși pentru apă, deoarece se evaporă foarte repede. Compușii cu masă moleculară mare (smoala) sunt puțin periculoși. Cei mai periculoși sunt compușii cu masă moleculară medie cum ar fi motorina. Pentru apele portuare limita pentru hidrocarburile dizolvate nu trebuie să depășească 0,03 ppm.

Polimeri sintetici: materiale plastice, elastomeri și fibre sintetice

Polimerul este o substanță de consum cu masă moleculară mare. Cuvântul polimer derivă din cuvintele grecești *poly* ce înseamnă mult și *mer* ce înseamnă unitate (părți), adică polimerul este format din mai multe părți sau fragmente numite *monomeri* sau *unități monomerice*, legate unele de altele. După modul de legare a monomerilor, polimerii pot fi: liniari, ramificați, reticulari.

Polimerii pot fi *naturali* și *sintetici*. Polimerii naturali sunt: cauciuc natural (polimerul izoprenului), mătasea, părul, polizaharidele (celuloza, amidon), polinucleotide (ADN, ARN) etc. Cauciucul natural este polimerul izoprenului.

Primul polimer sintetic a fost obținut acum mai bine de 100 de ani și a fost pe bază de celuloză modificată. Majoritatea polimerilor sintetici de azi sunt de natură organică. Excepție notabilă o constituie polimerii siliconici care au în compoziție lanțuri formate din alternarea siliciului cu oxigen.

În societatea modernă polimerii sintetici se numără printre producții chimice cei mai mult folosiți în viața de toate zilele (textile, țevi, caroserii, vopsele etc). Cantitatea materialelor plastice consumate este de milioane tone pe an depășind în momentul de față cantitatea de oțel consumată. Industria automobilelor cât și cea a materialelor pentru ambalaje, sunt exemple de piețe în continuă creștere.

Cei mai comuni polimeri și utilizările lor sunt redați în tabelul 2.6.

Tabel 2.6

Polimeri și utilizările lor

Polimer	Utilizări
Polietilena	Ambalaj, izolator electric
Clorura de polivinil (PVC)	Cărți de credit, mochete, pelerine de ploaie
Acetat de polivinil (PVA)	Vopsele latex
Cauciuc BUNA	Anvelope pentru automobile
Polimetilmetacrilat (Plexiglas, Lucite)	Echipamente de transport
Poliamide (Nylon)	Îmbrăcăminte

Elastomerii sunt polimeri cu proprietăți elastice. Reprezentantul cel mai semnificativ este neoprenul, polimer sintetic a 2 cloro-1,3-butadienei, mai rezistent la solvenții organici decât cauciucul natural.

Fibrele sunt polimeri care se pot dizolva sau topi și se pot prelucra sub formă de fire sau filamente. Acești polimeri sunt poliamide liniare (tip Nylon) și poliesteri (tip Terylen sau Dacron).

Termoplastele sunt polimeri care la încălzire se înmoaie și deci pot fi modelați, iar la răcire păstrează forma. În această categorie intră polimeri ca polietilena (PE), polipropilena (PP), polimetacrilatul de metil (PMM), polistirenul (PS) și teflonul.

Plasticile de tip termoset spre deosebire de termoplaste au structura reticulară și deci nu topesc și vor lua forma în timpul reticulării. Reticularea poate fi inițiată de UV, căldură sau catalizator chimic. Acești polimeri sunt folosiți la fabricarea vopselelor și acoperirea diverselor suprafețe.

Sunt folosite și la confecționarea obiectelor rezistente la temperaturi înalte, de exemplu pentru mânerele vaselor de bucătărie.

Caracteristici de mediu: Una din proprietățile care face ca produsele din materiale plastice să fie utilizabile pe scară largă este rezistența lor la transformări și degradări biotice și abiotice. Această rezistență însă face ca după un timp de utilizare să devină o problemă serioasă pentru mediu atât în sensul depozitării ca reziduuri cât și a distrugerii sau reciclării unora dintre tipurile de materiale plastice.

Proprietățile fizice și chimice ale polimerilor (punct de topire, reactivitate chimică, rezistență la solvenți) depind de structura lor

moleculară, masa moleculară, monomerul din care provin și din felul în care acești monomeri se leagă.

Polimerii de natură organică pot suferi unele transformări caracteristice compușilor organici, cum ar fi combustia, biodegradarea, fotodegradarea și reciclarea.

Combustia

La ardere polimerii organici produc mult fum și uneori gaze toxice ca HCl, HCN, CO, HNO₃ și un reziduu solid pe bază de carbon. De exemplu în urma combustiei PVC se degajă HCl.

Biodegradarea

Biodegradarea polimerilor sintetici implică ruperea polimerului, de către microorganisme sau organisme superioare folosind enzime drept catalizatori. Aceste procese sunt mult mai lente față de polimerii naturali ca amidonul sau proteinele.

Poliesterii alifatici sunt mai degradabili decât cei care conțin și cicluri aromatice. Este cazul polimerilor folosiți în chirurgie, bazați pe acid poliglicolic sau a capsulelor de medicamente formate din poliester pe bază de policaprolactonă.

Termoplasticele formate din policaprolactonă se degradează complet în sol în timp de 12 luni. Se presupune că microorganismele din sol folosesc polimerul ca substanță de creștere și îl transformă în CO₂ și H₂O.

PET (polietilentereftalat) se degradează mai greu decât omologul alifatic, aceasta din cauza rigidității mai mari a polimerului PET datorat prezenței ciclului benzenic din lanțul principal.

Polimerii din poliamide sunt mai greu biodegradabili datorită flexibilității mai reduse a grupării amidice față de gruparea esterică.

Plasticele ca PE, PP, PVC, PS, care conțin doar atomul de carbon în lanțul principal sunt foarte rezistente la biodegradare, iar dacă $n > 35$ biodegradarea nu are loc.

Este de subliniat un anume grad de biodegradare a cauciucului natural deși în lanțul principal conține doar atomii de carbon.

Se caută în momentul de față modalități de obținere a polimerilor sintetici biodegradabili sau polimeri „verzi”.

Fotodegradarea

Ca să fie supuși fotodegradării, polimerii trebuie să conțină în structura lor grupări cromofore. Radiația solară cea mai scurtă (deci cea mai energetică) care atinge solul este de 290 nm. Radiația care inițiază reacții de fotodegradare este cuprinsă între 290-450 nm și în mod special între 290-320 nm. Pentru a suferi procesul de fotodegradare, plasticele

scoase din uz, trebuie să fie expuse radiației solare, fenomen care nu se produce în gropile de gunoi.

Reciclarea

În principiu se pot recicla materiale pe bază de polimeri termoplastici adică PE și PET. În țările dezvoltate din materialele de uz casnic se reciclează 14% din PE și 10% din PET. Aceste reciclări sunt posibile deoarece termoplastele se pot retopi și remodela. Plasticele termoset nu pot fi reciclate prin topire, în schimb pot fi măcinate și reutilizate în această formă.

2.6.9. Detergenții și detergența

Cutler consideră procesul de detergență ca „îndepărtarea murdăriei de pe un substrat imersat într-un mediu lichid, în general prin aplicarea unei forțe mecanice, în prezența unor substanțe chimice care micșorează forțele de adeziune dintre murdărie și substrat”. În orice proces de curățire sunt prezente trei componente:

- 1) substratul (suprafața ce trebuie curățită);
- 2) murdăria (componentele ce trebuie îndepărtate de pe substrat);
- 3) soluția sau baia de spălare (lichidul care se aplică pe substrat pentru îndepărtarea murdăriei).

Detergent este termenul uzual pentru un produs complex folosit în procesul de detergență și conține alături de surfactant sau surfactanți și alte componente ca: agenți de condiționare (numiți builder) și aditivi de detergență.

Surfactanții constituie grupul cel mai important de componente dintr-un detergent și reprezintă clasa de agenți superficiali activi sau agenți activi de suprafață, incluzând agenți de udare, de emulsionare și componentele cu proprietăți detergente.

Surfactanții sunt substanțe cu molecula relativ mare compusă din două părți: una nepolară (de regulă radical hidrocarbonat) insolubilă în apă și în lichide polare, dar solubilă în lichide nepolare și fiind *deci parte hidrofobă sau lipofilă* și una polară, ionizabilă sau neionizabilă, solubilă în apă și lichide polare și insolubilă în lichide nepolare și *deci partea hidrofilă sau lipofobă*.

Surfactanții pot fi ionici și neionici. După natura ionilor formați pot fi cationici, anionici și amfoteri.

Surfactanții anionici în soluție apoasă formează ioni organici încărcăți negativi

Săpunurile (surfactant anionic) sunt sărurile de sodiu ale acizilor grași ca de exemplu stearatul de sodiu $C_{17}H_{35}COONa$. Săpunurile

micșorează tensiunea superficială a apei și permit o umectare mai bună. Principalul dezavantaj al lor este precipitarea cu ioni din apă și anume cu ioni de calciu și magneziu.

Pentru eliminarea acestui dezavantaj săpunul s-a înlocuit cu detergenții sintetici care nu precipită cu calciu și magneziu din apă.

Detergenții sintetici au ca bază un agent superficial activ numit *surfactant* ce va micșora tensiunea superficială a apei și alți ingredientii.

Până în 1960 surfactantul cel mai folosit a fost un benzenalchil sulfonat (ABS), un surfactant anionic cu structură ramificată.

Datorită faptului că ABS este greu biodegradabil acest tip de detergenți au persistență mare în mediu și s-a cerut înlocuirea lor cu un surfactant mai ușor biodegradabil. Acest surfactant este benzensulfonat liniar (LAS) cu lanțul neramificat.

Mai puțin utilizați în detergenți sunt surfactanții cationici ca de exemplu sărurile cuaternare de amoniu.

Surfactanții neionici cei mai utilizați în detergenți sunt produse polietoxilate: alcooli grași polietoxilați, acizi grași polietoxilați, alchilfenolii polietoxilați, aminele grase polietoxilate, amidele grase polietoxilate și copolimeri bloc etilenoxid-propilenoxid.

Detergenții pot fi după forma de prezentare: solizi și lichizi sau mai precis detergenți granule (sau praf), detergenți bară, detergenți tablete, detergenți lichizi și detergenți gel.

Compoziția tipică pentru detergenți, prafuri sau paste folosite la curățat este redată în tabelul 2.7.

Tabel 2.7

**Compoziție chimică pentru detergenți,
prafuri sau paste folosite la curățat**

Ingredient	%
Surfactant	30-40
Anionic	30
Neionic	5
Cationic	2
Agente de condiționare	35
Polifosfați/zeoliți	
Carbonat de sodiu/silicat de sodiu	
Perboratul de sodiu	
Policarboxilați	

Aditivi de detergență	10-20
Enzime (proateze, amilaze, lipaze, celulaze)	0-1.5
Agenți de albire (agenți chimici, albitori fotochimici, albitori optici)	0-20
Polimeri pentru împiedicarea repunerii murdărierii	
Polimeri pentru inhibarea transferului de culoare	
Auxiliari	5
Antistatici	
Parfumuri și coloranți	
Antispumanți	

Detergenții, ca produse folosite zilnic, intră în categoria de produse de volum mare (High Product Volume - HPV) care după utilizare sunt eliminați prin rețeaua de canalizare sau direct în mediu aproape netransformați.

În cazul detergenților se consideră atât efectele toxicologice (asupra omului și altor viețuitoare) cât și efectele ecotoxicologice (asupra mediului) datorate surfactanților și a unor agenți de condiționare: polifosfați, zeoliți, enzime, perboratii, albitori optici și parfumuri.

Din compoziția detergenților partea toxică pentru biote sunt surfactanții iar partea care creează cele mai mari probleme de mediu sunt ingredientii polifosfatici.

Detergenții cu polifosfați s-au proliferat în perioada 1950-1960 când a apărut problema Marilor Lacuri din Canada legată de procesul de eutrofizare adică dezvoltarea exagerată a algelor pe bază de nutritiv fosfor. În momentul de față deși există încă controverse legate de raportul efectelor pozitive ale fosfatului din detergenți (complexarea calciului din ape și deci micșorarea durtății acesteia) și efectele negative (după ce ajung apele reziduale neepurate sau prost epurate în apele naturale) se recomandă pentru unele tipuri de detergenți micșorarea conținutului în fosfor de la 5% la 2,2% pentru anul 2006, și 0,5% pentru anul 2011.

Toxicitatea surfactanților pentru mamifere este scăzută și efectul lor se compară cu cel al clorurii de sodiu (1000-10.000 mg/kg corp).

Zeoliții pot substitui polifosfații și în detergenți se folosesc zeoliți sintetici obținuți din nisip, clorură de sodiu și bauxită și au formula $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$. Ei reduc duritatea apei prin mecanism de schimb ionic și anume schimb de ioni Na^+ cu Ca^{2+} din apă.

Zeoliții sunt substanțe „benigne” pentru mediu și sunt netoxice pentru mamifere și organisme acvatice. Fiind solide se depun ca sedimente în stațiile de epurare a apelor reziduale.

Și detergenții biodegradabili pot cauza probleme în rețeaua de ape naturale și ca atare s-a interzis evacuarea directă a apelor reziduale de la curățătorii. Ele trebuie colectate fie de companii cu licență pentru acest tip de ape, sau dirijate în stații de epurare a apelor reziduale.

În ultimul timp apar pe lângă detergenții verzi (biodegradabili) ca nonil fenol etoxilat în loc de alcool linear etoxilat și alternative ECO-compatibile (ECO-friendly) la agenții casnici de curățire. Acești agenți de curățire se pot obține din următoarele chimicale prezente în gospodăriile noastre prin diverse combinații în funcție de scopul urmărit: oțet, carbonat de sodiu (sodă), amidon din porumb, sare, borax, suc de lămâie, ulei de măsline, săpun lichid (nu detergent), praf de curățat fără clor. Ca agent oxidant se recomandă înlocuirea clorului cu clasa a doua de apă oxigenată. Clorul nereacționat este foarte periculos pentru mediu.

2.6.10. Policloro bifenili (PCB)

Policlorobifenili sunt contaminanți periculoși ai mediului. Au fost sintetizați prima dată în 1929 și după conștientizarea efectelor lor negative, producția industrială a fost sistată în SUA încă din 1970. Nu se cunosc surse naturale de PCB.

În mediu se apreciază că ar fi 400 milioane de tone PCB (30% din producția mondială). Din această cantitate 60% se găsește în hidrosferă, în principal în oceane și doar 1% în atmosferă iar restul în mediul terestru. O parte din PCB-uri din mediu rezultă ca produși secundari în procesele de combustie.

Proprietățile fizice ale acestor compuși de importanță pentru mediu sunt solubilitatea mică în apă (lipofilicitate mare), neinflamabilitatea, rezistența mare la oxidare și hidroliză. Toate acestea le fac persistente și favorizează acumularea lor în mediu.

PCB-urile sunt periculoase pentru sănătate, pot determina apariția unor efecte cronice, atacă ficatul și produc pete negre pe piele. Sursele mai importante de PCB în mediu sunt: evaporarea maselor plastice 45%; rezidii industriale 13%; incinerări 9%.

În general PCB-urile se regăsesc în mediu în următoarele concentrații: în aerul rural $0,05 \text{ mg/m}^3$; în aerul urban 5 ng/m^3 ; în solul de suprafață $50 \text{ } \mu\text{g/kg}$; apă 2 ng/l ; lapte de mamă $10 \text{ } \mu\text{g/l}$; mamifere marine $5\text{--}50 \text{ mg/kg}$.

Datorită persistenței PCB-urilor în mediu și transportului pe distanțe mari în mediu, toți oamenii din țările industrializate au o anumită cantitate de PCB în sânge, țesuturile grase sau în laptele mamă.

PCB-urile pot fi distruse prin combustie la 2400°F. Pentru distrugerea lor din solurile contaminate se folosește plasmă sau arc (10000°F) sau remediere prin proces bacterian (bio remediere).

EPA US consideră PCB-urile ca făcând parte din cele 10% substanțe considerate cele mai toxice pentru sănătatea umană. Primii care s-au confruntat cu toxicitatea PCB-urilor au fost japonezii și taiwanezii prin consumul uleiurilor de orez contaminate (1960-1970), suferind de infecții la plămâni, afectarea sistemului nervos și o mai mare mortalitate datorită cancerului. Din 1985 a fost interzisă comercializarea și folosirea PCB-urilor în UE.

2.6.11. Policlorodibenzodioxine (PCDD) și policlorodibenzofurani (PCDF)

Prima dioxină a fost sintetizată în 1872, dar negăsindu-se nici o utilizare practică a rămas doar la faza de sinteză de laborator. S-a constatat apoi ca dioxinele ca și clorobenzofuranii apar în mediu ca produși secundari în industria de sinteză chimică (în special a compușilor organici clorurați), în industria hârtiei, în procesele de incinerare a reziduurilor chimice și menajere etc.

Prin înlocuirea tuturor hidrogenilor din ciclurile benzenice se pot forma 75 de compuși diferiți ai dibenzodioxinei de la monocloro la octaclorodibenzo dioxine.

Tetraclorodibenzodioxina (TCDD) este un produs secundar în industria chimică care folosește compuși organici clorurați ca de exemplu procesul de sinteză a acidului triclorofenoxiacetic. TCDD este cea mai toxică substanță chimică sintetizată de om și este asociată cu tetanus și botulism. Dioxinele apar în mediu ca un amestec de mai mulți congeneri și este greu să se stabilească periculozitatea potențială a acestui amestec. Se folosește pentru această factor toxic echivalent internațional, care compară toxicitatea unui congener dat cu cea a TCDD.

$$I-TEF = EC_{50}(TCDD)/EC_{50}(\text{congener de interes})$$

Dacă I - TEF se înmulțește cu concentrația congenerului, se obține echivalentul toxic (TEQ) a 2,3,7,8 TCDD:

$$TEQ = I-TEF \times C_{\text{congener}}$$

În tabelul 2.8 sunt redate valorile TEF pentru 17 congeneri ai PCDD și PCDF (7 PCDD și 10 PCDF), în care s-au substituit atomii de hidrogen din pozițiile 2,3,7,8.

Tabelul 2.8

Valorile TEF pentru 17 congeneri ai PCDD și PCDF

PCDD	TEF	PCDF	TEF
1	2	3	4
2,3,7,8 TCDD	1	2,3,7,8 - TCDD	0.1
1,2,3,7,8 - P _c CDD	1	1,2,3,7,8 - P _c CDF	0.5
1,2,3,4,7,8 - H _x CDD	0.1	2,3,4,7,8 - P _c CDF	0.5
1,2,3,7,8,9 - H _x CDD	0.1	1,2,3,4,7,8 - H _x CDF	0.1
1,2,3,6,7,8, - H _x CDD	0.1	1,2,3,7,8,9, - H _x CDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8 - H _p CDD	0.01	1,2,3,6,7,8 - H _x CDF	0.1
OCDD	0.0001	2,3,4,6,7,8 - H _x CDF	0.1
		1,2,3,4,6,7,8 - H _p CDF	0.01
		1,2,3,4,7,8,9 - H _p CDF	0.01
		OCDF	0.0001

Dioxinele sunt în mediu și datorită faptului că apar ca produși secundari în procese de combustie. Au stabilitate chimică mare și deci sunt poluanți persistenți în mediu. Solubilitatea mare în grăsimi și solvenții organici și deci solubilitatea mică în apă, permite acumularea lor în lanțul trofic.

TCDD a fost denumită și dioxină Seveso.

Policlorodibenzo furan (PCDF)

În timpul combustiei amestecului de PCB la temperaturi scăzute (sub 700°C) în prezența oxigenului se mai formează și policlorodibenzofurani.

PCB provoacă intoxicații cronice și toxicitatea lor variază în funcție de impuritățile prezente precum PCDD și PCDF considerați produși toxici și cancerigeni.

Cazuri de intoxicare datorate PCB și implicit a PCDD și PCDF s-au semnalat în Japonia încă din 1968 datorită consumului de ulei de orez contaminat, când s-au intoxicat mai mult de 1500 de persoane.

Dioxinele sunt liposolubile și deci se vor acumula în lanțul trofic. Se estimează că peste 90% din expunerea umană la dioxine și policlorobifenil este prin dietă (hrana). Animalele și peștii preiau dioxinele și PCB-urile prezente în hrana lor sau din sedimente și sol, pe care le preiau o dată cu hrana. Acești compuși ajung apoi în lapte, carne, pești și ouă, sursa principală de dioxine și PCB-uri din hrană.

2.7. Reglementări privind evaluarea poluării apelor

Pragurile de alertă și pragurile de intervenție privind poluarea apelor se definesc în felul următor:

- *Pragurile de intervenție* reprezintă depășirile concentrațiilor maxime admise de poluanți prevăzute de reglementările în vigoare după cum urmează:

- pentru apele de suprafață: SR 4706-88;
- pentru apele subterane; SR 1342-91
- pentru apele uzate evacuate în apele de suprafață: NTPA 001/91;
- pentru apele uzate evacuate în canalizările urbane : NTPA 002/91.

- *Pragurile de alertă* pentru concentrațiile de poluanți în apele de suprafață sau subterane, precum și evacuările de ape uzate, reprezintă 70% din pragurile de intervenție ale acelorași poluanți;

- Când concentrațiile de poluanți în apele de suprafață sau subterane, precum și evacuările de ape uzate, se situează sub nivelurile de alertă, nu este necesară stabilirea unor măsuri speciale de către autoritatea competentă.

- Când concentrațiile unuia sau mai multor poluanți depășesc pragurile de alertă, dar se situează sub pragul de intervenție pentru apele de suprafață și subterane, precum și pentru evacuările de ape uzate, se consideră că există „impact potențial asupra apelor”. În aceste condiții autoritățile competente pot dispune reducerea concentrațiilor de poluanți în evacuările de ape uzate și efectuarea unei monitorizări suplimentare a surselor identificate sau potențiale de poluare.

- Când concentrațiile unuia sau mai multor poluanți din apele de suprafață sau subterane sau din evacuările de ape uzate depășesc pragul de intervenție, se considera că există un „impact asupra apelor”. Dacă poluarea provine dintr-o singură sursă autoritatea competentă va dispune reducerea concentrațiilor de poluanți din evacuările de ape uzate de la acea sursă astfel încât să nu depășească valorile pragului de intervenție. Când poluarea provine din contribuția mai multor surse și/sau nu este posibilă identificarea imediată a principalei cauze a poluării, autoritatea competentă va dispune monitorizarea suplimentară, pentru a identifica contribuția fiecărei surse la poluarea identificată și efectele cumulative ale acestora. În funcție de aceste rezultate autoritatea competentă poate stabili reducerea concentrațiilor de poluanți în evacuările de ape uzate, la valori situate sub concentrațiile maxime admise, stabilite anterior prin actul de reglementare.

- Analiza concentrațiilor de poluanți în apele de suprafață sau subterane, precum și în evacuările de ape uzate se va executa prin laboratoare de specialitate care utilizează metodologii adecvate, în conformitate cu standardele și reglementările în vigoare.

2.7.1. Reglementările privind condițiile de calitate ale factorului de mediu apă

Pentru a asigura menținerea calității resurselor de apă trebuie respectată calitatea efluenților deversați în acestea, constituiți din apele uzate rezultate din diferite activități.

Reglementările în vigoare existente se referă la calitatea apelor uzate deversate direct în resursele de apă și la apele uzate deversate în canalizările de ape uzate ale localităților.

Normativul privind stabilirea limitelor de încărcare cu poluanți a apelor uzate evacuate în resursele de apă este „NTPA-001” - 1997. Normativul a fost aprobat prin ordinul nr. 730-1997 al Ministerului Apelor Pădurilor și Protecției Mediului, Ministerului Lucrărilor Publice și Amenajării Teritoriale și Ministerului Sănătății.

- În scopul protecției oricărei forme de poluare și al refacerii calității apelor, evacuarea în resursele de apă a apelor uzate cu conținut de substanțe poluante se poate face numai în condițiile prevederilor Legii Apelor nr. 107/1996 și cu respectarea normativului.

- Normativul menționat are drept scop stabilirea condițiilor de calitate a apelor uzate înainte de evacuarea acestora în resursele de apă, precum și valorile limită admisibile ale principalilor indicatori de calitate ai acestor ape.

- Domeniul de aplicare a normativului cuprinde ape uzate de orice natură, cum ar fi: ape uzate menajere, industriale, agrozootehnice, de mină sau de zăcământ, evacuate prin sisteme amenajate, de incendiu, provenite din procese tehnologice proprii, precum și ape uzate mixte și care au fost sau nu epurate.

- Limitele de încărcare cu poluanți a apelor uzate evacuate în resursele de apă sunt prezentate în tabelul 2. . Valorile din tabel reprezintă limitele maxime admise.

- Restricțiile privind evacuarea apelor uzate în resursele de apă prevăd că acestea nu trebuie să conțină:

- a) Substanțe poluante cu grad ridicat de toxicitate cum sunt:

- compuși organohalogenati și substanțe care pot forma asemenea compuși în mediul acvatic;

- compuși organofosforici;

- compuși organostanici;
- substanțe cu proprietăți cancerigene în mediu acvatic.
- compuși organici ai mercurului;
- compuși organosilicici și substanțe care pot forma asemenea compuși în mediul acvatic;
- uleiuri minerale persistente și hidrocarburi de origine petrolieră persistente;
- deșeuri radioactive care se concentrează în mediu sau în organismele acvatice;
- substanțe sintetice persistente care pot rămâne în suspensie, decantare sau flotare, deranjând utilizarea apei.

b) Materii în suspensie, care ar putea produce depuneri în albiile minore ale cursurilor de apă sau în cuvele lacurilor;

c) Substanțe care pot conduce la creșterea turbidității formarea spumei sau la schimbarea proprietăților organoleptice ale resurselor de apă față de starea naturală a acestora.

- Apele uzate provenind de la spitalele de boli infecțioase, sanatorii TBC, instituții de pregătire a preparatelor biologice (seruri și vaccinuri), de la unități zootehnice și abatoare nu pot fi evacuate în resursele de apă fără a fi supuse în prealabil dezinfecției.

- Prevederile actului normativ menționat se aplica și la evacuarea apelor uzate în soluri permeabile sau în depresiuni cu scurgere asigurată natural.

2.7.2. Normativul „NTPA-002”/97 privind stabilirea limitelor de încărcare cu poluanți a apelor uzate evacuate în rețelele de canalizare ale localităților

Dispozițiile acestui act normativ se referă la calitatea apelor uzate provenite din activități sociale sau economice ce urmează a fi evacuate în rețelele de canalizare ale localităților. Normativul se referă la apele uzate evacuate direct în stațiile de epurare.

Normativul are ca scop stabilirea condițiilor în care se acceptă evacuarea apelor uzate în canalizările publice ale localităților, astfel încât să se asigure protecție și funcționarea normală a acestora, precum și protejarea mediului de efectele descărcărilor de ape uzate.

Restricțiile privind evacuarea apelor uzate în rețelele de canalizare interzic prezența în apă a următoarelor substanțe:

- Materii în suspensie, a căror cantitate, mărime naturală constituie un factor activ de erodare a canalelor, provoacă depuneri sau stânenesc curgerea normală.

- Substanțele cu agresivitate chimică asupra materialului din care sunt realizate rețelele de canalizare și stațiile de epurare a apelor uzate din localități;

- Substanțe de orice natură care plutitoare sau dizolvate în stare coloidală sau de suspensie pot stânjeni exploatarea normală a canalelor și stațiilor de epurare a apelor uzate sau care împreună cu aerul pot forma amestecuri explozive cum sunt: benzina, benzenul, eterul, cloroformul, acetilena, sulfura de carbon și alți solvenți, dicloretilena și alte hidrocarburi clorurate, apa sau nămolul din generatoarele de acetilena.

- Substanțe toxice sau nocive care sigure sau în amestec cu apa din canalizare pot pune în pericol personalul de exploatare a rețelelor de canalizare și a stațiilor de epurare.

- Substanțe cu grad ridicat de periculozitate:

a) metale grele și compușii lor;

b) compuși organici halogenați;

c) compuși organici cu fosfor și/sau staniu;

d) agenți de protecție a plantelor, pesticide, erbicide, insecticide, etc;

e) substanțe chimice toxice carcinogene, materiale mutagene (acrilonitril, benzipiren, benzantracen, hidrocarburi policiclice aromatice, cianuri și altele);

f) substanțe radioactive, inclusiv reziduuri.

- Substanțe care degajă mirosuri neplăcute;

- Substanțe colorante;

- Substanțe inhibitoare ale procesului de epurare a apelor uzate sau de tratare a nămolului;

- Substanțe organice greu biodegradabile, în cantități care pot influența negativ procesul de epurare al treptei biologice.

• Apele uzate provenite de la unități medicale și veterinare curative sau profilactice, întreprinderi de ecarisaj, etc. care produc contaminarea cu agenți patogeni, pot fi evacuate în rețelele de canalizare ale localităților numai după dezinfecție, sterilizare, conform legislației sanitare în vigoare.

• Principalii indicatori de calitate pe care trebuie să îi îndeplinească apa uzată deversată în rețelele de canalizare ale localităților sunt prevăzute în tabelul 2.9. Aceste valori reprezintă limitele maxime admisibile.

Tabel 2.9

**Limitele de încărcare cu poluanți a apelor uzate
evacuate în resursele de apă**

Nr. crt.	Indicator de calitate	U.M.	Limite maxime admisibile	Metoda de analiză
1	Temperatura	°C	30	
2	pH pentru Dunăre		6,5-8,5 6,5-9,0	SR 8619/3-90
3	Materii totale în suspensie (MTS)	mg/dm ³	60,0	SR 6953-81
4	Consum biochimic de oxigen la 5 zile (CBO ₅)	mg/dm ³	20,0	SR 6560-82
5	Consumul chimic de oxigen, metoda cu permanganat de potasiu (CCO-Mn)	mg/dm ³	40,0	SR 9887-74
6	Consumul chimic de oxigen, metoda cu bicromat de potasiu (CCO-Cr)	mg/dm ³	70,0	SR 6954-82
7	Azot amoniacal (NH ₄ ⁺)	mg/dm ³	2,0	SR 8683-70
8	Azot total (N)	mg/dm ³	10,0	SR 7312-83
9	Azotați (NO ₃ ⁻)	mg/dm ³	25,0	SR 8900/1-71
10	Azotiți (NO ₂ ⁻)	mg/dm ³	1,0	SR 8900/2-71
11	Sulfuri și hidrogen sulfurat (H ₂ S)	mg/dm ³	0,1	SR 7510/66
12	Sulfii (SO ₃ ²⁻)	mg/dm ³	1,0	SR 7661/89
13	Fenoli antrenabili cu vapori de apă (C ₆ H ₅ OH)	mg/dm ³	0,05	SR 7167/92
14	Substanțe extractibile cu eter de petrol	mg/dm ³	5,0	SR 7587/66
15	Produse petroliere	mg/dm ³	1,0	SR 7877/87
16	Fosfați (PO ₄ ³⁻)	mg/dm ³	4,0	SR 10064/75
17	Fosfor total (P)	mg/dm ³	1,0	SR 10064/75
18	Detergenți anionici biodegradabili	mg/dm ³	0,5	SR 7576/66
19***	Arsen	mg/dm ³	0,05	SR 7885/67
20	Aluminiu (Al ³⁺)	mg/dm ³	8,0	SR 9411/83
21	Calciu (Ca ²⁺)	mg/dm ³	300	SR 3662/90
22***	Plumb (Pb ²⁺)	mg/dm ³	0,2	SR 8637/79
23***	Cadmium (Cd ²⁺)	mg/dm ³	0,1	SR 7852/80
24***	Crom trivalent (Cr ³⁺)	mg/dm ³	1,0	SR 7884/91
25***	Crom hexavalent (Cr ⁶⁺)	mg/dm ³	0,1	SR 7884/91
26	Fier total ionic (Fe ²⁺ și Fe ³⁺)	mg/dm ³	5,0	SR 8635/70
27***	Cupru (Cu ²⁺)	mg/dm ³	0,1	SR 7795/80
28***	Nichel (Ni ²⁺)	mg/dm ³	0,1	SR 7987/67
29***	Zinc (Zn ²⁺)	mg/dm ³	0,5	SR 8314/87
30***	Mercur (Hg ²⁺)	mg/dm ³	0,005	SR 8014/79

31	Argint (Ar^+)	mg/dm^3	0,1	SR 8190/68
32	Fluoruri (F^-)	mg/dm^3	0,5	SR 8910/71
33	Molibden (Mo^{2+})	mg/dm^3	0,1	SR 11422/84
34	Seleniu (Se^{2+})	mg/dm^3	0,1	SR 12663/88
35	Mangan (Mn^{2+})	mg/dm^3	1,0	SR 8662/70
36	Magneziu (Mg^{2+})	mg/dm^3	100,0	SR 6674/77
37	Cobalt (Co^{2+})	mg/dm^3	1,0	SR 8288/69
38	Cianuri (CN^-)	mg/dm^3	0,05	SR 7685/79
39	Clor liber (Cl_2)	mg/dm^3	0,05	SR 6364/78
40	Cloruri (Cl^-)	mg/dm^3	500	SR 8663/70
41	Reziduu filtrant la 105°C	mg/dm^3	2 000	SR 9187/84
42	Bacterii coliforme totale	$\text{nr}/100 \text{ cm}^3$	1 mil.	SR 3001/91
43	Bacterii coliforme fecale	$\text{nr}/100 \text{ cm}^3$	10 000	SR 3001/91
44	Streptococi fecali	$\text{nr}/100 \text{ cm}^3$	5 000	SR 3001/91
45	Salmonella	$\text{nr}/100 \text{ cm}^3$	absent	SR 3001/91

* Prin primirea apelor uzate, temperatura resursei de apă nu va crește cu mai mult de 2-5°C sau nu va depăși 30°C

** Suprafața resursei de apă în care se evacuează apele uzate să nu prezinte irizații

*** Suma ionilor metalelor grele nu trebuie să depășească concentrația de 1 mg/dm^3 , individuale fiind cele prevăzute în tabel. În situația în care, în localitățile ce nu au stație de epurare, apa din rețelele de distribuție a apei potabile conține zinc în concentrație mai mare de 0,5 mg/dm^3 , această valoare se va accepta și la evacuarea apelor uzate în cursurile de apă.

Tabel 2.10

Limitele de încărcare cu poluanți a apelor uzate evacuate în rețelele de canalizare ale localităților

Nr. crt.	Indicator de calitate	U.M.	Limite maxime admisibile	Metoda de analiză
1	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$	30	
2	pH		6,5-8,5	SR 8619/3-90
3	Materii totale în suspensie (MTS)	mg/dm^3	300	SR 6953-81
4	Consum biochimic de oxigen la 5 zile (CBO_5)	mg/dm^3	300	SR 6560-82
5	Consumul chimic de oxigen, metoda cu bicromat de potasiu (CCO-Cr^+)	mg/dm^3	500	SR ISO 6060-96
6	Azot amoniacal (NH_4^+)	mg/dm^3	30	SR 8683-70
7	Fosfor total (P)	mg/dm^3	5,0	SR 10064/75

8	Cianuri (CN ⁻)	mg/dm ³	0,5	SR 7685/79
9	Sulfuri și hidrogen sulfurat (H ₂ S)	mg/dm ³	0,5	SR 7510/66
10	Sulfuri (SO ₃ ²⁻)	mg/dm ³	10	SR 7661/89
11	Sulfati (SO ₄ ²⁻)	mg/dm ³	400	SR 8601/70
12	Fenoli antrenabili cu vapori de apă (C ₆ H ₅ OH)	mg/dm ³	30	SR 7167/92
13	Substanțe extractibile cu eter de petrol	mg/dm ³	20	SR 7587/66
14	Detergenți anionici biodegradabili	mg/dm ³	30	SR ISO 7875/96
15	Plumb (Pb ²⁺)	mg/dm ³	0,5	SR 8637/79
16	Cadmiu (Cd ²⁺)	mg/dm ³	0,1	SR ISO 5961/93
17	Crom trivalent (Cr ⁺³)	mg/dm ³	1,0	SR 7884/91
18	Crom hexavalent (Cr ⁺⁶)	mg/dm ³	0,1	SR 7884/91
19	Cupru (Cu ²⁺)	mg/dm ³	0,1	SR 7795/80
20	Nichel (Ni ²⁺)	mg/dm ³	1,0	SR 7987/67
21	Zinc (Zn ²⁺)	mg/dm ³	1,0	SR 8314/87
22	Mangan (Mn ²⁺)	mg/dm ³	1,0	SR 8662/70
23	Clor liber (Cl ₂)	mg/dm ³	0,05	SR 6364/78

Valoarea concentrației CCO-Cr este condiționată de respectarea raportului CBO₅/CCO mai mare sau egal cu 4,0. Pentru verificarea acestei condiții, vor putea fi utilizate și rezultatele determinării consumului chimic de oxigen, prin metoda cu permanganat de potasiu, urmărind cunoașterea raportului CCO-Mn/CCO-Cr, caracteristic apelor uzate.

Pentru localitățile a căror apă de alimentare din rețeaua de distribuție conține zinc în concentrație mai mare de 1mg/dm³, se va accepta aceeași valoare și la evacuare.

Standardul primar pentru apa potabilă fixează concentrațiile maxim admise pentru toate tipurile de contaminanți ai apei, luând în considerare efectele lor asupra sănătății umane. În tabelul 2.11 redăm lista contaminanților stabilită de EPA US, pentru apa potabilă, considerând că este unul dintre cele mai pretențioase standarde la ora actuală.

Tabel 2.11
Lista contaminanților pentru apa potabilă (EPA US)

Contaminant	MCLG (mg/l) (ppm)	MCL sau TT (mg/l) (ppm)	Surse ale contaminanților din apa de băut
Microorganisme			
Cryptosporidium	Zero	TT ³	Reziduuri fecale umane și animale
Giardia lamblia	Zero	TT ³	Reziduuri fecale umane și animale
HPC	n/a	TT ³	HPC sunt un indicator al prezenței unor culturi de bacterii din mediu

Legionella	zero	TT ³	Se află în mod natural în apă, se înmulțesc în sistemele de încălzire
Coliformi totali (coliformi fecali și E. Coli)	zero	5.0% ⁴	Coliformii se regăsesc în mod natural în mediu; coliformii fecali și E. coli provin exclusiv din materiile fecale umane și animale
Turbiditate	n/a	TT ³	Particule de sol
Virusi	zero	TT ³	Materii fecale umane și animaliere
Prođuși secundari de dezinfecție			
Bromuri	zero	0.010	Prođuși secundari ai procesului de dezinfecție a apei de băut
Cloruri	0.8	1.0	Prođuși secundari ai procesului de dezinfecție a apei de băut
Acizi haloacetici (HAA5)	n/a ⁶	0.060	Prođuși secundari ai procesului de dezinfectie a apei de băut
Trihalometani totali (TTHMs)	nimic ⁷	0.10	Prođuși secundari ai procesului de dezinfectie a apei de băut
	n/a ⁶	0.080	
Dezinfectanți			
Cloramine (sau sub formă de Cl ₂)	MRLG = 4 ¹	MRDL = 4.0 ¹	Aditivi folosiți pentru controlul materiei microbiene din apă
Clor (Cl ₂)	MRLG = 4 ¹	MRDL = 4.0 ¹	Aditivi folosiți pentru controlul materiei microbiene din apă
Dioxid de clor (ClO ₂)	MRLG = 0.8 ¹	MRDL = 0.8 ¹	Aditivi folosiți pentru controlul materiei microbiene din apă
Prođuși chimici anorganici			
Stibiu	0.006	0.006	Descărcări provenite de la rafinăriile petroliere; stingător de incendii; materiale ceramice, electronice, aparate de sudură.
Arsen	0 ⁷	0.010	Eroziuni ale zăcămintelor naturale, pierderi apărute în procesul de fabricare a sticlei și produselor electronice
Azbest (fibre >10μm)	7 milioane fibre/l	7 MFL	Cimentul pe bază de azbest din bazinele de apă; eroziunea zăcămintelor naturale
Bariu	2	2	Aruncarea reziduurilor provenite prin foraj, reziduuri provenite de la prelucrarea metalelor; eroziunea zăcămintelor naturale

Beriliu	0.004	0.004	Reziduuri provenite de la prelucrarea metalelor și fabricilor cu cuptoare cu cărbuni; pierderi ale industriilor electrice, aerospațiale și apărării.
Cadmium	0.005	0.005	Coroziunea și galvanizarea țevelor, eroziunea zăcămintelor naturale, reziduuri provenite de la prelucrarea metalelor, scurgeri din baterii și vopsele
Crom (total)	0.1	0.1	Mori din oțel, eroziunea zăcămin-telor naturale
Cupru	1.3	TT ⁸ Nivelul de acțiune= 1.3	Coroziunea țevelor din plumb, eroziunea zăcămintelor naturale
Cianuri (cianuri libere)	0.2	0.2	Reziduuri ale industriei de pre-lucrare a metalelor și oțelurilor, dar și a materialelor plastice 4.0 și a îngrășămintelor
Fluoruri	4.0	4.0	Aditivi introduși în apă în scopul întăririi danturii, eroziunea zăcă-mintelor naturale, reziduuri ale fabricilor de prelucrare a îngrășă-mintelor și a aluminiului
Plumb	zero	TT ⁸ Nivelul de acțiune =0.015	Coroziunea țevelor din plumb, eroziunea zăcămintelor naturale
Mercur (anorganic)	0.002	0.002	Eroziunea zăcămintelor naturale, reziduuri ale fabricilor și rafinăriilor, emisii în cazul lubrifianților
Azotat (măsurat ca azot)	10	10	Manevrarea substanțelor fertilizante, sistemul de canalizare, eroziunea zăcămintelor naturale
Azotit (măsurat ca azot)	1	1	Manevrarea substanțelor fertilizante, sistemul de canalizare, eroziunea zăcămintelor naturale
Seleniu	0.05	0.05	Rafinării petroliere, eroziunea zăcă-mintelor naturale, minerit
Taliu	0.0005	0.002	Fabrici electronice, de sticlă și medicamente
Produsi chimici organici			
Acrilamida	zero	TT ⁹	Tratarea apelor reziduale
Alaclor	zero	0.002	Folosirea erbicidelor

Atrazina	0.003	0.003	Folosirea erbicidelor
Benzen	zero	0.005	Reziduuri industriale, emisii în cazul rezervoarelor de stocare a gazelor
Benzo(a)piren (PAHs)	zero	0.0002	Scurgeri la nivelul rezervoarelor de apă dar și al sistemelor de distribuție
Carbofuran	0.04	0.04	Reziduuri ale erbicidelor interziși folosiți pentru orez și lucernă
Tetraclorura de carbon	zero	0.005	Descăări din industria chimică și alte activități industriale
Clordan	zero	0.002	Reziduuri ale erbicidelor interzise
Clorobenzen	0.1	0.1	Fabrici chimice și chimico-agricole
2,4-D	0.07	0.07	Folosirea erbicidelor
Dalapon	0.2	0.2	Folosirea erbicidelor
1,2-dibromo-3-cloropropan(DBC)	zero	0.0002	Industria chimică
o-diclorobenzen	0.6	0.6	Industria chimică
p-diclorobenzen	0.075	0.075	Industria chimică
1,2-dicloroetan	zero	0.005	Industria chimică
1,1-dicloroetilena	0.007	0.007	Industria chimică
cis-1,2-dicloretilena	0.07	0.07	Industria chimică
trans-1,2-dicloretilena	0.1	0.1	Industria chimică și de medicamente
Diclorometan	zero	0.005	Industria chimică
1,2-dicloropropan	zero	0.005	Industria chimică
Di(2-etilhexil)	0.4	0.4	Industria chimică și a cauciucului
Di(2-etilhexil)ftalat	zero	0.006	Folosirea erbicidelor pentru boabele de soia și legume
Dinoseb	0.007	0.007	Incinerarea reziduurilor și alte procese de combustie, industria chimică
Dioxina (2,3,7,8-TCDD)	zero	0.00000003	Folosirea erbicidelor
Diquat	0.02	0.02	Folosirea erbicidelor
Endotal	0.1	0.1	Reziduuri ale erbicidelor interzise
Endrin	0.002	0.002	Reziduuri ale erbicidelor interzise
Epiclorohidrin	zero	TI ⁹	Industria chimică, substanțe chimice folosite la îndepărtarea impurităților din apă
Etilbenzen	0.7	0.7	Rafinării petroliere
Dibromura de etilen (CHBr)	zero	0.00005	Rafinării petroliere
Glyfozat	0.7	0.7	Folosirea erbicidelor
Heptaclor	zero	0.0004	Reziduuri ale erbicidelor interzise

Heptaclor epoxid	zero	0.0002	Descompunerea heptaclorului
Hexaclorobenzen	zero	0.001	Scurgeri de la rafinării și fabrici chimice.
Hexaclorociclopent adiena	0.05	0.05	Industria chimică
Lindan	0.0002	0.0002	Folosirea insecticidelor pentru vite, mobilier vechi și grădini
Metoxiclor	0.04	0.04	Folosirea insecticidelor pentru fructe, legume, lucernă
Oxamil (Vydate)	0.2	0.2	Folosirea insecticidelor pentru mere, cartofi și roșii
Policlorobifenili (PCB)	zero	0.0005	Scurgerile de la rampele de depozitare de deșeuri sau a compușilor chimici reziduali
Pentaclorofenol	zero	0.001	Fabricile de conservare a lemnului
Picloram	0.5	0.5	Folosirea erbicidelor
Simazina	0.004	0.004	Folosirea erbicidelor
Stiren	0.1	0.1	Fabrica de cauciuc și materiale plastice
Tetracloroetilena	zero	0.005	Agenți de curățare sub formă de pulbere
Toluen	1	1	Fabrici petroliere
Toxafen	zero	0.003	Folosirea insecticidelor pentru vițe și bumbac
2,4,5-TP (Silvex)	0.05	0.05	Reziduuri ale erbicidelor interzise
1,2,4-triclorbenzen	0.07	0.07	Fabrici textile
1,1,1-triclorețan	0.20	0.2	Prelucrarea metalelor
1,1,2-triclorețan	0.003	0.005	Industria chimică
Triclorețilena	zero	0.005	Prelucrarea metalelor
Clorura de vinil	zero	0.002	Tevi PVC, fabrici de materiale plastice
Xilen (total)	10	10	Industria petrolieră și chimică

Radio nuclizi

Particule α	Nimic?	15 picocuri/litru (pCi/L)	Eroziunea zăcămintelor naturale ale unor minerale care sunt radioactive și pot emite radiații α
	Zero		
Particule β și emițători de fotoni	nimic?	4 miliremi/an	Depozite naturale și artificiale de unele minerale radioactive care emit fotoni și radiații (3)
	zero		
Radiu 226 și radiu 228 (combinat)	nimic?	5 pCi/L	Eroziunea zăcămintelor naturale
	zero		

Uraniu	zero	30µg/L	Eroziunea zăcămintelor naturale
--------	------	--------	---------------------------------

*MCL - concentrația maxim admisă

*MCLG - concentrația maxim admisă prevăzută în viitor (MCLG < MCL)

Standardul secundar pentru apa potabilă este un ghid neobligatoriu care reglementează contaminanții care pot cauza efecte cosmetice (decolorarea pielii sau a dinților) sau efecte estetice (gust, miros, culoare). Este la latitudinea statelor lumii să le adopte sau nu standarde obligatorii. Unul din standardele secundare (cel emis de EPA US) este redat în tabelul 2.12:

Tabel 2.12

Standardul secundar al apei potabile (EPA US)

Contaminant	Standard secundar
Culoare	15 (unități de culoare)
Miros	limita minimă (3)
pH	6.5 - 8.5
Corozivitate	necorozivă
Clor	250 mg/l
Fluor	2 mg/l
Agenți de spumare	0.5 mg/l
Fier	0.3 mg/l
Mangan	0.05 mg/l
Aluminiu	0.05 - 0.2 mg/l
Cupru	1 mg/l
Argint	0.1 mg/l
Sulfat	250 mg/l
Solide total dizolvate	500 mg/l
Zinc	5 mg/l

Apele de suprafață pot fi clasificate în cinci clase de calitate în funcție de valorile limită admisibile ale indicatorilor de calitate redați în tabelul 2.13:

Tabel 2.13

Valori limită admisibile pentru clasificarea calității apelor de suprafață în raport cu indicatorii generali

A. Determinări fizico-chimice în apă

Nr.	Indicatorul de calitate	Unitate de măsură	Clasa de calitate				
			I	II	III	IV	V
A.1. Indicatori fizici							
1	Temperatura	°C	Nu se normează				
2	pH		6.5-8.5				
A.2. Regimul oxigenului							
1	Oxigen dizolvat	mg O ₂ /l	7	6	4	3	<3
2	CBO ₅	mg O ₂ /l	3	5	10	25	>25
3	CCO-Mn	mg O ₂ /l	5	10	20	50	>50
4	CCO-Cr	mg O ₂ /l	10	25	50	125	>125
A. 3. Nutrienti							
1	Amoniu (NH ₃)	mg N/l	0.2	0.5	1	3	>3
2	Azotiti (N-NO ₂)	mg N/l	0.01	0.06	0.12	0.3	>0.3
3	Azotați (N-NO ₃)	mg N/l	1	5	10	20	>20
4	Azot total (N)	mg N/l	1.5	5	10	20	>20
5	Ortofosfati (P-PO ₄)	mg P/l	0.05	0.1	0.2	0.5	>0.5
6	Fosfor total (P)	mg P/l	0.1	0.2	0.4	1	>1
7	Clorofila "a"	μg/l	25	50	100	250	>250
A.4. Ioni generali, salinitate							
1	Reziduu filtrabil uscat la 105°C	mg/l	500	750	1000	1300	>1300
2	Cloruri (Cl)	mg/l	50	100	250	300	>300
3	Sulfati (SO ₄)	mg/l	80	150	250	300	>300
4	Calciu (Ca)	mg/l	75	150	200	300	>300
5	Magneziu (Mg)	mg/l	25	50	100	200	>200
6	Sodiu (Na)	mg/l	25	50	100	200	>200

7	Fier total (Fe)	mg/l	0.2	0.5	0.7	1	>1
8	Mn total	mg/l	0.05	0.1	0.3	0.5	>0.5
9	Bariu (Ba)	mg/l	0.5	1	3	5	>5

A.5. Metale

A.5.1. Metale-fracțiune dizolvată

1	Crom total ($\text{Cr}^{3+} + \text{Cr}^{6+}$)	$\mu\text{g/l}$	1	2	4	10	>10
2	Cupru (Cu)	$\mu\text{g/l}$	1	2	4	8	>8
3	Zinc (Zn)	$\mu\text{g/l}$	3	5	10	25	>25
4	Arsen (As)	$\mu\text{g/l}$	0.5	1	2	5	>5
5	Argint (Ag)	$\mu\text{g/l}$	0	1	2	5	>5
6	Molibden (Mo)	$\mu\text{g/l}$	2.5	5	10	25	>25
7	Seleniu (Se)	$\mu\text{g/l}$	0.5	1	2	5	>5
8	Cobalt (Co)	$\mu\text{g/l}$	0.5	1	2	5	>5

A.5.1. Metale-concentrație totală

1	Crom total ($\text{Cr}^{3+} + \text{Cr}^{6+}$)	$\mu\text{g/l}$	25	50	100	200	>200
2	Cupru (Cu)	$\mu\text{g/l}$	5	10	50	100	>100
3	Zinc (Zn)	$\mu\text{g/l}$	50	100	200	300	>300
4	Arsen (As)	$\mu\text{g/l}$	10	20	50	100	>100
5	Argint (Ag)	$\mu\text{g/l}$	0	10	20	50	>50
6	Molibden (Mo)	$\mu\text{g/l}$	25	50	100	250	>250
7	Seleniu (Se)	$\mu\text{g/l}$	5	10	20	50	>50
8	Cobalt (Co)	$\mu\text{g/l}$	10	20	50	100	100

A.6. Substanțe toxice (anorganice și organice)

	Cianuri	$\mu\text{g/l}$	10	20	50	100	>100
1	Hidrogen sulfurat + sulfuri	$\mu\text{g/l}$	0	0	0	100	>100
2	Fenoli totali (index fenolic)	$\mu\text{g/l}$	2	5	10	20	>20
3	Detergenți anionici activi	$\mu\text{g/l}$	100	200	300	500	>500
4	AOX	$\mu\text{g/l}$	10	50	100	250	>250
5	Hidrocarburi petroliere	$\mu\text{g/l}$	25	50	100	250	>250

B. Analize biologice

Nr.	Indicatorul	CI.I	CI.II	CI.III	CI.IV	CI.V
1	Index saprobic MZB	1.5	1.8	3.2	3.5	>3.5

C. Analize microbiologice

Nr.	Indicatorul	U/M	CI.I	CI.II	CI.III	CI.IV	CI.V
1	Coliformi totali	Nr. pr/100 ml	100	1000	10000	100000	>100000
2	Coliformi fecali	Nr. pr/100 ml	20	100	1000	10000	>10000
3	Streptococi fecali	Nr. pr/100 ml	20	100	1000	1000	>10000

D. Indicatori pentru procesul de eutrofizare - lacuri naturale și de acumulare

Nr.	Indicatorul	U/M	Ultraoligotrof	Oligotrof	Mezotrof	Eutrof	Hipertrof
1	Fosfor total (P)	mg P/l	0.005	0.01	0.03	0.1	>0.1
2	Azot mineral total (N)	mg N/l	0.2	0.4	0.65	1.5	>1.5
3	Biomasa fi toplanc tonic a ¹	mg/l	1	3	5	10	>10
4	Clorofila "a"	mg/m ³	1	2.5	8	25	>25
5	Saturația oxigenului dizolvat	%	>70		10-70	<10	

¹ Valoarea maximă în zona fotică

Pentru obiectivele de calitate a apelor de suprafață în raport cu substanțele prioritare/prioritare periculoase precum și sedimentelor din apa, concentrațiile limită sunt redată în tabelul 2.14.

Tabelul 2.14

Concentrații limită

A. Substanțe prioritare/prioritare periculoase

Nr.	Indicatorul	Unitatea de măsură	Concentrație limită ¹
A.1. Metale			
1	Cadmium și compuși	μg/l	0.7
2	Mercur și compuși	μg/l	0.04
3	Nichel și compuși	μg/l	1.8
4	Plumb și compuși ^{*)}	μg/l	3.4
A.2. Solvenți organici clorurați			
1	1,2,3 – Triclorbenzen	μg/l	8
2	1,2,4 – Triclorbenzen	μg/l	4
3	1,3,5 – Triclorbenzen	μg/l i	20
4	Benzen		10
5	1,2 Dicloretan	μg/l	2
6	Diclorometan	μg/l	10
7	Hexaclorbenzen	μg/l	0.01
8	Pentaclorbenzen	μg/l	1
9	Tetraclorețan	μg/l	10
10	Tetraclorometan	μg/l	12
11	Triclorețan	μg/l	10
12	Triclorometan	μg/l	7
A.3. Hidrocarburi aromatice polinucleare			
1	Benz-a-piren	μg/l	0.01
2	Benz-b-fluorantren	μg/l	
3	Benz-g,h,i-perilen	μg/l	
4	Benz-k-fluoranten	μg/l	
5	Fluoranten	μg/l	0.025
6	Indeno-1,2,3-cd-piren	μg/l	0.025
7	PAH total (suma de 6)	μg/l	0.1
8	Antracen ^{*)}	μg/l	0.01
9	Naftalina ^{*)}	μg/l	1
A.4. Hidrocarburi clorurate			
1	Cloralcani C10-C13	μg/l	0.05

2	Hexaclorbutadiena	μg/l	0.5
A.5. Bifenil policlorurați			
1	PCB 28	μg/l	
2	PCB 52		
3	PCB 101	μg/l	
4	PCB 118	μg/l	
5	PCB 138	μg/l	
6	PCB 153	μg/l	
7	PCB 180	μg/l	
8	PCB (28,52,101,118,138,153,180)	μg/l	
A.6. Pesticide			
A.6.1. Pesticide organoclorurate			
1	DDD	μg/l	
2	DDE	μg/l	
3	DDT-4,4'	μg/l	0.01
4	DDT (suma de 3)	μg/l	0.025
5	Aldrin	μg/l	0.001
6	Dieldrin	μg/l	0.001
7	Endrin	μg/l	0.005
8	Isodrin	μg/l	0.005
9	Alaclor	μg/l	0.035
10	Endosulfan (α) ¹⁾	μg/l	0.005
11	Hexaclorciclohexan (γ)	μg/l	0.3
A.6.2. Pesticide organofosforice			
1	Clorfenvinfos	μg/l	0.002
8	Clorpirifos ²⁾	μg/l	0.0005
A.6.3. Pesticide ureice			
1	Diuron		0.05
2	Isoproturon	μg/l	0.3
A.6.4. Pesticide triazinice			
1	Atrazin	μg/l	0.3
2	Simazin	μg/l	0.1
A.6.5. Alte pesticide			
1	Trifluralin ³⁾	μg/l	0.003

A.7. Fenoli			
1	Nonil-fenoli	μg/l	0.3
2	Octil-fenoli ^{*)}		0.01
3	Pentaclorfenol ^{*)}	μg/l	0.18
A.7. Alte substanțe			
1	Compuși tributilistanici	μg/l	0.001
2	Difenileteri bromurați	μg/l	0.35
3	2-etilhexil-diftalat ^{*)}	μg/l	0.8

conform cerințelor obiectivului de calitate

B. Determinări fizico-chimice la sedimente - fracțiunea < 63 μm

Nr.	Indicatorul	Unitatea de măsură	Concentrație limită
B.1. Metale			
1	Arsen (As)	mg/kg	17
2	Cadmium (Cd)	mg/kg	3.5
3	Crom total ($Cr^{3+} + Cr^{6+}$)	mg/kg	90
4	Cupru (Cu)	mg/kg	200
5	Plumb (Pb)	mg/kg	90
6	Mercur (Hg)	mg/kg	0.5
7	Zinc (Zn)	mg/kg	300
B.2 Hidrocarburi aromatice polinucleare			
1	Benz-a-piren	mg/kg	750
B.3. Bifenil policlorurați			
1	PCB 28	mg/kg	
2	PCB 52	mg/kg	
3	PCB 101	mg/kg	
4	PCB 118	mg/kg	
5	PCB 138	mg/kg	
6	PCB 153	mg/kg	
7	PCBI80	mg/kg	
8	PCB (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180)	mg/kg	280
B.4. Pesticide organoclorurate			
10	Hexaclorociclohexan (r)	mg/kg	1.4

SURSE DE POLUARE ȘI POLUANȚI AI SOLULUI



3. Noțiuni privind poluarea solului

Solul este definit ca un corp natural tridimensional situat la suprafața uscatului, cu proprietăți și funcții specifice produs în timpuri geologice prin acțiunea factorilor climatici și biotici asupra rocilor de la suprafața uscatului condiționați de relief și uneori de apă freatică, la care se adaugă tot mai mult și mai intensiv acțiunea omului.

Conform Consiliului Europei, 1990: "Solul reprezintă o parte integrantă a ecosistemelor planetei și este situat la interfața dintre suprafața pământului și structura de rocă. Este subdivizat în straturi orizontale succesive, cu caracteristici fizice, chimice și biologice specifice și are funcții diferite. Din punct de vedere al istoriei utilizării solului și din punct de vedere ecologic conceptul de sol cuprinde de asemenea roci sedimentare poroase și alte materiale permeabile împreună cu apa pe care o conțin și rezervele de apă subterane".

Solul constituie o sursă vitală pentru omenire și trebuie neapărat conservat. Orice modificare a parametrilor săi, cum ar fi creșterea acidității lui se repercutează asupra tuturor funcțiilor sale, creând așa zisul multi-impact care conduce implicit la necesitatea unor sisteme de protecție primară și secundară conform figurii 3.1 (Agenția Europeană a Mediului 1999).

Cu toate că termenul „poluare a solurilor” s-a impus, mai ales în ultimele decenii, în special după Conferința Mondială a Națiunilor Unite cu privire la mediul uman (Stockolm, 1972) fenomenele și procesele specifice sunt foarte vechi, ele fiind determinate de multiple activități umane desfășurate de-a lungul etapelor de dezvoltare a civilizației începând cu apariția agriculturii și culminând cu etapele industrializării și urbanizării din ultimul secol. Un lucru este sigur, că poluarea solului, ca și a mediului înconjurător în ansamblu, a crescut odată cu populația.

Până în epoca modernă, influențele majore exercitate de om asupra mediului înconjurător au fost aproape toate directe și concrete, cum ar fi

arderea și tăierea pădurilor, transformarea acestora în pășuni, schimbarea cursurilor apelor, etc. Dezvoltarea industriei, concentrarea populației în mari centre urbane, folosirea excesivă și nerațională a produselor chimice sunt tot atâtea surse de poluare, îndeosebi în țările dezvoltate.

Neglijarea ciclurilor ecologice normale, naturale a dus la însăși dereglarea circuitului vieții, convertind multe din ciclurile ei fără sfârșit în fenomene liniare, create de om: transformarea combustibililor fosili în gaze nocive, evacuate în atmosferă ceea ce duce la apariția așa zisului „smog”, crearea de produse chimice, toxice, de ape uzate, cantități masive de deșeuri, reziduuri, dejecții care depășesc cu mult ritmul și capacitatea mediului înconjurător de a prelua și recicla, afectând astfel echilibrul ecologic, care a asigurat de milenii viața omului pe pământ.

Prin procesele de poluare, solul este afectat, procesele biochimice ducând la scăderea performanței sale productive, declasându-l din punct de vedere al capacității de producție.

Având în vedere importanța acordată problemelor legate de substanțele periculoase dispersate sau localizate, eroziune, compactare și alte probleme asociate producției agricole este esențial să se stabilească cu claritate concepte definite și o terminologie comună de descriere a solurilor.

Comportamentul chimic al solului este definit de totalitatea reacțiilor fizico-chimice care au loc între constituenții chimici și fizici ai solului, fie că aceștia sunt de origine minerală sau agenți poluanți.

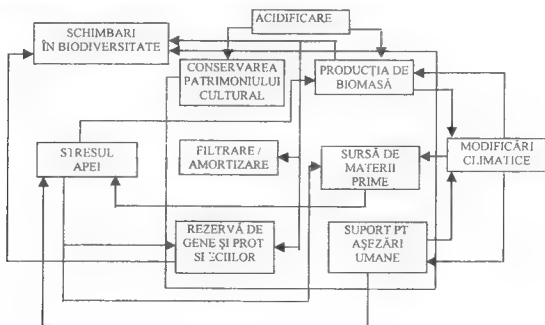


Figura 3.1. Arbore multi-funcție/multi-impact (exemple) în cadrul solului (după Berca Mihai, 2000)

3.1. Clasificarea solurilor poluate

Poluarea solului constă în acele acțiuni antropice care de regulă conduc la dereglarea funcționării normale a acestuia ca suport și mediu de viață în cadrul diferitelor ecosisteme (Șchiopu D. 1997).

În concepția ecologică modernă, amploarea și marea diversitate a acestui fenomen, implicațiile grave pentru calitatea și cantitatea producției vegetale, agricole și forestiere, pentru mediul înconjurător, pentru viața omului, reclamă cu necesitate imperioasă o clasificarea a solurilor din acest punct de vedere.

Pe baza cercetărilor efectuate de Institutul de Cercetări pentru Pedologie și Agrochimie a fost elaborată o clasificare a solurilor poluate (Răuță ș.a, 1980). Această clasificare s-a făcut în funcție de 4 ranguri sistematice corespunzătoare clasei (Tabel 3.1), tipului (Tabel 3.2), gradului (Tabel 3.3) și variantei de poluare (Tabel 3.4).

Sistematic, la nivel de clasă de poluare au fost diferențiate poluarea fizică, chimică, biologică și radioactivă, tipurile de poluare a solurilor au fost stabilite în funcție de natura și sursa poluantului, gradul de poluare s-a apreciat după reducerea cantitativă și/sau calitativă a producției vegetale ce se poate obține pe solul respectiv, practic nepoluat în condiții climatice și tehnologice normale, iar la nivel inferior de variante de sol sunt consemnate o serie de detalii ale tipurilor de poluare.

Identificarea, caracterizarea și cartografierea solurilor poluate reprezintă una din etapele de studiu de cea mai mare importanță pentru fundamentarea științifică a măsurilor necesare combaterii proceselor de degradare a solurilor, de prevenire a tuturor fenomenelor ce ar fi în măsură să determine o diminuare a fertilității.

Tabel 3.1

Clasa de poluare a solului

Nr. crt.	Simbolul	Semnificația
1	PF	Poluare fizică
2	PC	Poluare chimică
3	PB	Poluare biologică
4	PR	Poluare radioactivă

Spre deosebire de apă și aer, solul este mult mai complex, la nivelul său există un echilibru între componentele sale, echilibru realizat în timp îndelungat, în evoluția și formarea sa și care odată afectat se reface greu sau chiar nu se mai reface în forma inițială. Poluarea solului nu se referă

numai la efectele imediate date de pătrunderea accidentală a unor substanțe nocive, ci se referă la toate implicațiile pe care acest lucru le are asupra însușirilor fizico-chimice, asupra microorganismelor din sol, asupra relației sol-plantă-om. În funcție de factorii care acționează asupra omului sunt cunoscute mai multe tipuri de poluare (C. Răuță și colab., 1989).

Simbolurile standardizate privind tipurile de poluare a solurilor sunt redată în tabelul 3.2.

Tabel 3.2**Tipurile de poluare a solului (după sursa poluantului)**

Simbolul	Denumire
Pa	Poluare prin lucrări de excavare la zi (exploatare miniere la zi, balastiere, cariere etc.)
Pb	Poluare prin acoperirea solului cu deponii, halde, iazuri de decantare, depozite de steril de la flotare, depozite de gunoaie etc.
Pc	Poluare cu deșeuri și reziduuri anorganice (minerale, materii anorganice, inclusiv metale, săruri, acizi, baze) de la industrie (inclusiv industria extractivă)
Pd	Poluare cu substanțe purtate de aer (hidrocarburi, etilenă, amoniac, bioxid de sulf, cloruri, fluoruri, oxizi de azot, compuși cu plumb etc.)
Pe	Poluare cu materii radioactive
Pf	Poluare cu deșeuri și reziduuri organice de la industria alimentară și ușoară
Pg	Poluare cu deșeuri și reziduuri vegetale agricole și forestiere
Ph	Poluare cu dejectii animale
Pi	Poluare cu dejectii umane
Pj	Poluare prin eroziune și alunecare
Pk	Poluare prin sărăturare
Pl	Poluare prin acidifiere
Pm	Poluare prin exces de apă
Pn	Poluare prin exces sau carențe de elemente nutritive
Po	Poluare prin compactare, inclusiv formare de crustă
Pp	Poluare prin acoperirea solului cu sedimente produse prin eroziune
Pq	Poluare cu pesticide
Pr	Poluare cu agenți patogeni contaminați (agenți infecțioși, toxine, alergeni)

Tipurile de poluare prezentate în tabelul de mai sus sunt prezente în solurile românești, solitare, sau de cele mai multe ori cumulate, poluarea

fiind rezultatul efectului a doi sau mai mulți factori care acționează concomitent.

Potrivit concepției ecologice moderne poluarea și degradarea solului este consecința modificării compoziției naturale a acestuia sub acțiunea unor surse interioare și/sau exterioare.

Două dintre cele mai importante subiecte tratate din punct de vedere al protecției mediului sunt:

- calitatea mediului (inclusiv apa), în care solul joacă un rol esențial,

- calitatea de mediu, pentru producția agricolă, asigurată de sol.

Aceste tipuri de poluare sunt prezente și în solurile din țara noastră, acestea interconționându-se între ele cu alte surse de poluare. Răuță C. în 1980 a elaborat un indicator de cumul al fenomenelor de poluare, punându-ne la dispoziție o clasificare a gradului de poluare după gradul de reducere a biomasei vegetale. Datele din tabelul 3.3 au un mare grad de aproximație, acestea constituind o bază de lucru pentru cercetări viitoare, necesare definitivării indicatorilor care estimează pagubele produse de poluare.

Tabel 3.3

Gradul de poluare a solului

Simbolul	Grad de poluare	Reducerea cantitativă și/sau calitativă a producției vegetale obținute, raportată la producția vegetală care se poate obține în condițiile în care solul este, practic nepoluat
0	(Practic) nepoluat	Sub 5%
1	Slab poluat	6-10%
2	Moderat poluat	11-25%
3	Puternic poluat	26-50%
4	Foarte puternic poluat	51-75%
5	Excesiv poluat	Peste 75%

Asupra solului acționează doi factori importanți: factori naturali (eroziunea, excesul de apă, alunecările de teren, depunerea aluviunilor, deșertificarea, sărăturarea etc.) și omul prin activitățile specifice (agricultură și industrie).

Poluarea solului poate fi apreciată și prin gradul de afectare a producției, comparativ cu un sol sănătos, în condiții climatice normale. Chiar dacă datele din tabel nu sunt foarte exacte este suficient pentru a ne da seama de impactul poluării asupra unor soluri (Tabelul 3.4).

Tabel 3.4

Variante de sol în funcție de poluare

Simbolul	Denumirea
(Poo)	(Practic) nepoluat
Pa 1	Poluat slab prin lucrări de excavare la zi (exploatări minere la zi, balastiere, cariere etc.)
Pa 2	Poluat moderat prin lucrări de excavare la zi (exploatări miniere la zi, balastiere, cariere etc.)
Pa 3	Poluat puternic prin lucrări de excavare la zi (exploatări minere la zi, balastiere, cariere etc.)
Pa 4	Poluat foarte puternic prin lucrări de excavare la zi (exploatări minere la zi, balastiere, cariere etc.)
Pa 5	Poluat excesiv prin lucrări de excavare la zi (exploatări minere la zi, balastiere, cariere etc.)
Pb 1	Poluat slab prin acoperirea solului cu deponii, halde, iazuri de decantare, depozite de steril de la flotare, depozite de gunoaie etc.
Pb 2	Poluat moderat prin acoperirea solului cu deponii, halde, iazuri de decantare, depozite de steril de la flotare, depozite de gunoaie etc.
Pb 3	Poluat puternic prin acoperirea solului cu deponii, halde, iazuri de decantare, depozite de steril de la flotare, depozite de gunoaie etc.
Pb 4	Poluat foarte puternic prin acoperirea solului cu deponii, halde, iazuri de decantare, depozite de steril de la flotare, depozite de gunoaie etc.
Pb 5	Poluat excesiv prin acoperirea solului cu deponii, halde, iazuri de decantare, depozite de steril de la flotare, depozite de gunoaie etc.
Pc 1	Poluat slab cu deșeuri și reziduuri anorganice (minerale, materii anorganice, inclusiv metale, săruri, acizi, baze) de la industrie (inclusiv industria extractivă).
Pc 2	Poluat moderat cu deșeuri și reziduuri anorganice (minerale, materii anorganice, inclusiv metale, săruri, acizi, baze) de la industrie (inclusiv industria extractivă).
Pc 3	Poluat puternic cu deșeuri și reziduuri anorganice (minerale, materii anorganice, inclusiv metale, săruri, acizi, baze) de la industrie (inclusiv industria extractivă).
Pc 4	Poluat foarte puternic cu deșeuri și reziduuri anorganice (minerale, materii anorganice, inclusiv metale, săruri, acizi, baze) de la industrie (inclusiv industria extractivă).
Pc 5	Poluat excesiv cu deșeuri și reziduuri anorganice (minerale, materii anorganice, inclusiv metale, săruri, acizi, baze) de la industrie (inclusiv industria extractivă).
Pd 1	Poluat slab cu substanțe purtate de aer (hidrocarburi, etilenă, amoniac, bioxid de sulf, cloruri, fluoruri, oxizi de azot, compuși cu plumb etc.)
Pd 2	Poluat moderat cu substanțe purtate de aer (hidrocarburi, etilenă, amoniac, bioxid de sulf, cloruri, fluoruri, oxizi de azot, compuși cu plumb etc.)
Pd 3	Poluat puternic cu substanțe purtate de aer (hidrocarburi, etilenă, amoniac, bioxid de sulf, cloruri, fluoruri, oxizi de azot, compuși cu plumb etc.)

Pd 4	Poluat foarte puternic cu substanțe purtate de aer (hidrocarburi, etilenă, amoniac, bioxid de sulf, cloruri, fluoruri, oxizi de azot, compuși cu plumb etc.)
Pd 5	Poluat excesiv cu substanțe purtate de aer (hidrocarburi, etilenă, amoniac, bioxid de sulf, cloruri, fluoruri, oxizi de azot, compuși cu plumb etc.)
Pe 1	Poluat slab cu materii radioactive
Pe 2	Poluat moderat cu materii radioactive
Pe 3	Poluat puternic cu materii radioactive
Pe 4	Poluat foarte puternic cu materii radioactive
Pe 5	Poluat excesiv cu materii radioactive
Pf 1	Poluat slab cu deșeuri și reziduuri organice de la industria alimentară și ușoară
Pf 2	Poluat moderat cu deșeuri și reziduuri organice de la industria alimentară și ușoară
Pf 3	Poluat puternic cu deșeuri și reziduuri organice de la industria alimentară și ușoară
Pf 4	Poluat foarte puternic cu deșeuri și reziduuri organice de la industria alimentară și ușoară
Pf 5	Poluat excesiv cu deșeuri și reziduuri organice de la industria alimentară și ușoară
Pg 1	Poluat slab cu deșeuri și reziduuri vegetale agricole și forestiere
Pg 2	Poluat moderat cu deșeuri și reziduuri vegetale agricole și forestiere
Pg 3	Poluat puternic cu deșeuri și reziduuri vegetale agricole și forestiere
Pg 4	Poluat foarte puternic cu deșeuri și reziduuri vegetale agricole și forestiere
Pg 5	Poluat excesiv cu deșeuri și reziduuri vegetale agricole și forestiere
Ph 1	Poluat slab cu dejecții animale
Ph 2	Poluat moderat cu dejecții animale
Ph 3	Poluat puternic cu dejecții animale
Ph 4	Poluat foarte puternic cu dejecții animale
Ph 5	Poluat excesiv cu dejecții animale
Pi 1	Poluat slab cu dejecții umane
Pi 2	Poluat moderat cu dejecții umane
Pi 3	Poluat puternic cu dejecții umane
Pi 4	Poluat foarte puternic cu dejecții umane
Pi 5	Poluat excesiv cu dejecții umane
Pj 1	Poluat slab prin eroziune și alunecare
Pj 2	Poluat moderat prin eroziune și alunecare
Pj 3	Poluat puternic prin eroziune și alunecare
Pj 4	Poluat foarte puternic prin eroziune și alunecare
Pj 5	Poluat excesiv prin eroziune și alunecare
Pk 1	Poluat slab prin sărăturare
Pk 2	Poluat moderat prin sărăturare
Pk 3	Poluat puternic prin sărăturare
Pk 4	Poluat foarte puternic prin sărăturare
Pk 5	Poluat excesiv prin sărăturare

Pl 1	Poluat slab prin acidifiere
Pl 2	Poluat moderat prin acidifiere
Pl 3	Poluat puternic prin acidifiere
Pl 4	Poluat foarte puternic prin acidifiere
Pl 5	Poluat excesiv prin acidifiere
Pm 1	Poluat slab prin exces de apă
Pm 2	Poluat moderat prin exces de apă
Pm 3	Poluat puternic prin exces de apă
Pm 4	Poluat foarte puternic prin exces de apă
Pm 5	Poluat excesiv prin exces de apă
Pn 1	Poluat slab prin exces sau carențe de elemente nutritive
Pn 2	Poluat moderat prin exces sau carențe de elemente nutritive
Pn 3	Poluat puternic prin exces sau carențe de elemente nutritive
Pn 4	Poluat foarte puternic prin exces sau carențe de elemente nutritive
Pn 5	Poluat excesiv prin exces sau carențe de elemente nutritive
Po 1	Poluat slab prin compactare, inclusiv formare de crustă
Po 2	Poluat moderat prin compactare, inclusiv formare de crustă
Po 3	Poluat puternic prin compactare, inclusiv formare de crustă
Po 4	Poluat foarte puternic prin compactare, inclusiv formare de crustă
Po 5	Poluat excesiv prin compactare, inclusiv formare de crustă
Pp 1	Poluat slab prin acoperirea solului cu sedimente produse prin eroziune
Pp 2	Poluat moderat prin acoperirea solului cu sedimente produse prin eroziune
Pp 3	Poluat puternic prin acoperirea solului cu sedimente produse prin eroziune
Pp 4	Poluat foarte puternic prin acoperirea solului cu sedimente produse prin eroziune
Pp 5	Poluat excesiv prin acoperirea solului cu sedimente produse prin eroziune
Pq 1	Poluat slab cu pesticide
Pq 2	Poluat moderat cu pesticide
Pq 3	Poluat puternic cu pesticide
Pq 4	Poluat foarte puternic cu pesticide
Pq 5	Poluat excesiv cu pesticide
Pr 1	Poluat slab cu agenți patogeni contaminați (agenți infecțioși, toxine, alergeni etc.)
Pr 2	Poluat moderat cu agenți patogeni contaminați (agenți infecțioși, toxine, alergeni etc.)
Pr 3	Poluat puternic cu agenți patogeni contaminați (agenți infecțioși, toxine, alergeni etc.)
Pr 4	Poluat foarte puternic cu agenți patogeni contaminați (agenți infecțioși, toxine, alergeni etc.)
Pr 5	Poluat excesiv cu agenți patogeni contaminați (agenți infecțioși, toxine, alergeni etc.)

Cantitatea mare de agenți poluanți care se acumulează în sol la un moment dat, pot trece în pânza freatică cu efecte negative asupra apei potabile folosite în alimentația omului și a animalelor. Poluarea poate să

afecteze fântânile de interes public sau privat, sau pot ajunge chiar la apele de adâncime. Cel mai întâlnit agent de poluare este azotul sub formă de azotați (Teușdea V., 2000). Din acest punct de vedere, în anul 1995, peste 36,3% din fântâni aveau un conținut mai mare de azotați decât cel prevăzut de lege (STAS 1342/1991).

În funcție de tipul poluantului, acesta suferă în sol o serie de transformări. Poluanții anorganici suferă transformări fizice (dizolvare și difuzie), transformări chimice (neutralizare, oxidare, reducere sau combinări cu unele elemente din sol) și transformări biologice (absorbția de către plante sau microflora solului).

Poluanții organici sunt transformați în compuși mai simpli și apoi sunt integrați în structura solului.

În urma lucrărilor efectuate în cadrul „Sistemului Integrat de Monitoring al solurilor din România” a rezultat o clasificare a principalelor tipuri de poluanți (Răuță și colab., 1984), clasificare pe care o prezentăm în cele ce urmează:

1. Poluare cu metale grele (Pb, Cd, Cu, Zn);
2. Poluare cu S, NO_x, NH₃, Cl;
3. Contaminare cu petrol;
4. Poluare cu fluoruri;
5. Daune provocate de:
 - a. mineritul de suprafață;
 - b. depunerile rezultate din flotația brută;
 - c. haldele de cenușă;
 - d. haldele de fosfogips;
6. Poluare cu compuși halogenați persistenți (DDT, HCH);
7. Poluare cu ape reziduale din dejecțiile și deșeurile urbane;
8. Poluare cu nitrați, fosfați, săruri solubile în H₂O;
9. Poluare cu pulberi;
10. Poluare radioactivă cu Sr⁹⁰ și Cs¹³⁷.

Ca urmare a acestor poluări pagubele la nivelul anului 1998 s-au cifrat la 160 miliarde de lei. Aceste pagube provocate agriculturii au rezultat numai ținând seama de diminuarea producției agricole calitativ și cantitativ. În condițiile introducerii în calcul a pagubelor pe care agricultura le suportă ca urmare a afectării însușirilor de bază ale solului de care depinde funcționarea normală a acestuia ca suport și mediu de viață pentru plante, pierderile agriculturii pot atinge valori impresionante de 300-400 miliarde lei. Desigur că evaluarea se complică și mai mult dacă am lua în considerație și efectele negative pe care un sol poluat le are

asupra productivității celorlalte agroecosisteme, asupra calității vieții omului, respectiv asupra stabilității biosferei (Răuță, 1998).

3.2. Surse de poluare a solului

3.2.1. Surse de poluare și degradare interioară a solului

Sursele de poluare și degradare interioară a solului își au originea în natura și evoluția suprafeței în cauză (în cazul în care aceasta este ocupată de diferite specii – viticole, pomicole, etc.). Printre cele mai importante surse interioare de poluare se menționează:

- *excesul de apă* (în zone cu precipitații abundente sau pe suprafețe irigate irațional sau cu pierderi de apă din sistemele de irigație) – afectează cele două componente structurale ale solului, și anume: deteriorarea agregatelor, prin procesul de umectare și impactul asupra solului exercitat de picăturile de apă (Elisabeta Dumitru și colab., 1999). Din aceste două componente, umectarea are rol foarte important. Stadiul inițial al degradării agregatelor prin umectare este influențat de nivelul macroscopic, de stabilitatea lor mecanică și hidrică specifică determinată de agenții de cimentare, iar la nivel microscopic de forțele inter-particule în raport cu procesele de gonflare-contrație, defloculare și aer oclus. Stabilitatea agregatelor structurale și deci a sistemului poros descrește imediat, dacă solul uscat este umectat rapid. Aceasta se produce atât ca urmare a reducerii coeziunii, consistenței și rezistenței la sfărâmare, cât și a intensificării proceselor de gonflare care conduc la deformări în masa solului și la formarea aerului captiv, ca urmare a discontinuității porilor și a umezirii rapide a celor din interiorul agregatelor structurale. Presiunea aerului eliberat poate fi mai mare decât rezistența opusă de agregate la sfărâmare, astfel încât dacă acestea ies exploziv din agregate, conduce la fragmentarea lor (Quirk și Murray, 1991). Acest proces determină în faza umedă degradarea fizică prin înnămolire a solurilor argiloase și mediu argiloase, afectând macro-porozitatea solului, acesta pierzându-și stabilitatea. În același mod, are loc reducerea permeabilității pentru apă și aer, creșterea scurgerilor, a eroziunii și a bălțirii. De asemenea, este afectată lucrabilitatea solului, termen generic, a cărui semnificație este legată și de abilitatea agregatelor structurale de a rezista la acțiunea distructivă prin impactul cu irigația ori cu mijloacele mecanice de prelucrare a solului.

- *lipsa de apă* (în zonele aride fără sisteme de irigații);
- *stratul de nisip* (apărut în urma pierderii humusului prin eroziune).

Formele cele mai importante de degradare a solului ca urmare a acțiunii apei, vântului și poluării sunt:

- eroziunea
- deșertificarea
- sărăturarea
- tasarea

Eroziunea solului. Deși este un proces natural, în mare măsură este intensificată de activitățile umane, respectiv de pășunatul excesiv, de defrișarea pădurilor, de practicarea unei agriculturi intensive, chimice, etc. Aceasta constă în pierderea humusului (saturat sau nesaturat-acid) din sol, fapt care conduce, printre altele, la pierderea fertilității solului și la deșertificare. Humusul este un material organic amorf care asigură structura granulară a solului fiind de culoare neagră sau brună. Conține C, O, H, N, P, K și alte elemente care intră în compoziția unor substanțe organice complexe. Sub acțiunea diverșilor factori fizici, chimici și biologici substanțele nutritive din sol sunt eliberate treptat și încorporate de plante (Fig. 3.1.).

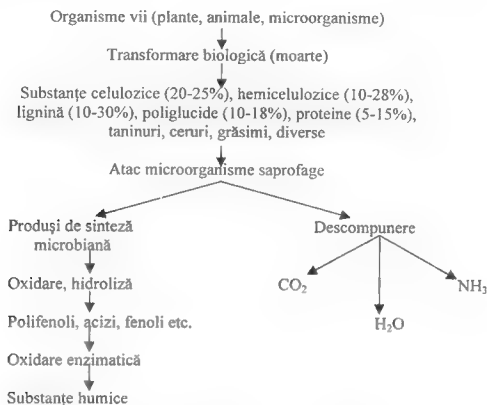


Fig. 3.1. Schema lui Flaig de formare a humusului

Humusul este de două tipuri: *saturat* de obicei în calciu, având rolul cel mai important în fertilizarea solului și *acid* (sau nesaturat), având o acțiune mai puțin favorabilă.

Stratul de humus este distrus dacă este antrenat de ape sau de vânt. Acest fenomen are loc dacă humusul nu este bine fixat în sol prin rădăcinile plantelor. Plantele de cultură au rădăcinile la suprafață ceea ce consolidează humusul, spre deosebire de plantele sălbatice care au rădăcini în adâncime și care au mai mare putere de reținere.

Pe de altă parte, odată cu dispariția pădurilor este intensificat procesul de scurgere a apelor.

Explozia demografică impune cultivarea unor suprafețe din ce în ce mai mari de sol, ceea ce duce la degradarea lui în timp și, în consecință, la o scădere a producției agricole.

În România, eroziunea medie este de 16,3 t sol/ha și an, față de un nivel tolerabil la nivel mondial de 5 t sol/ha și an. Media la nivel mondial este de 0,5-2 t sol/ha și an. În România, 50% din producția agricolă se realizează pe seama rezervelor din sol, în timp ce regenerarea humusului și a substanțelor nutritive din acesta este neglijată. Legătura dintre eroziune și diferiții factori naturali și socio-economici, este concretizată în formula următoare:

$$E = f(C, T, S, V, O),$$

unde:

E – eroziunea;

C – elementele climatice;

T – factorul topografic;

S – solul;

V – vegetația;

O – omul, factor social.

Deșertificarea este un fenomen complex, de degradare a terenurilor în zonele aride, semiaride și subumed-uscate datorită schimbărilor climatice și activităților umane.

Deșertificarea se consideră una din principalele probleme economice globale, în special din cauza legăturii reciproce dintre degradarea terenurilor și producția alimentară.

Conform evaluării Programului Națiunilor Unite pentru Mediul Ambiant din cauza procesului de deșertificare au fost afectate grav peste 40 mln. ha. Anual peste 900 mln. oameni sunt supuși influenței negative a proceselor de deșertificare.

Deșertificarea este rezultatul eroziunii solului și constă în pierderea structurii granulare și apariția stratului de nisip. Se apreciază că circa 70% din suprafețele mondiale de teren agricol sunt afectate mai mult sau mai puțin de deșertificare.

Principalele fenomene care pun în evidență deșertificarea sunt:

- modificarea treptată și distrugerea învelișului vegetal;
- reducerea rezervelor de apă în sol, în pânza freatică și în rețeaua hidrografică datorită, în primul rând, reducerii cantității de precipitații;
- distrugerea solului prin eroziune în suprafață, deflație, formarea unor cruste, aridizare, salinizare și alcalinizare;
- transformarea dunelor de nisip fixate în dune mobile și înaintarea acestora.

Cauzele care determină deșertificarea sunt de ordin climatic și antropogen, în cele mai multe situații existând o strânsă interacțiune între acestea.

Cauzele de ordin climatic cuprind încălzirea climei și intensificarea vânturilor, acestea din urmă măbind evaporarea și uscarea plantelor, reducerea cantităților de precipitații, modificarea regimului acestora.

Cauzele de ordin antropogen cuprind suprapopularea și utilizarea necorespunzătoare a unor terenuri, mai ales atunci când se înregistrează perioade secetoase de lungă durată.

Astfel, extinderea terenurilor arabile și suprapășunatul favorizează spulberarea particulelor fine și distrugerea cu rapiditate a suprafeței fertile de sol. Irigațiile în exces, practicate pe terenurile semiaride, produc, la rândul lor, salinizarea puternică a solurilor.

Din cauza încălzirii globale a climei, devin din ce în ce mai frecvente și mai intensive secetele care cuprind noi zone agricole.

Sărăturarea, respectiv salinizarea și solonetizarea afectează fertilitatea solului. *Sărătura* reprezintă denumirea generică folosită pentru soluri cu un anumit conținut de săruri solubile sau sodiu în complexul absortiv. Salinizarea este un proces de acumulare sau reținere a sărurilor solubile în sol; *solonetizarea*, respectiv *solonețul* este reprezentat de grupa de soluri intrazonale caracterizate printr-un conținut de sodiu. Sărăturarea secundară a solurilor apare pe terenurile agricole prevăzute cu sisteme de irigații sau în perimetrele dotate cu construcții de apărare contra inundațiilor, neasigurate corespunzător cu lucrări de drenaj. Sodiul este considerat un cation unic prin efectul pe care îl produce în sol îndeosebi asupra unor caracteristici structurale. Sodiul conținut în apa de irigație poate fi absorbit sau fixat pe suprafața particulelor argiloase sub formă schimbabilă. Pretabilitatea la irigație a apelor cu diferite conținuturi de sodiu este apreciată după indicele SAR care se bazează pe efectele antagoniste ale cationilor monovalenți și respectiv bivalenți. Sodiul prezent sub formă de carbonat de sodiu este toxic pentru plante, limita maximă admisă fiind de cca. 0,6 me/l în apa de irigat, iar pentru bicarbonatul de sodiu, limita maximă este de circa patru ori mai mare.

Utilizarea apei de irigat, necorespunzătoare duce la sărăturare, prin acumularea sărurilor la nivelul solului și/sau la alcalinizare, dacă ionii bicarbonatici sunt prezenți în cantitate mare.

Tasarea solului. Este consecința folosirii unor utilaje prea grele pentru muncile agricole, care distrug structura granulară a acestuia.

Alte surse de poluare – degradare interioare sunt:

- *stratul de nisip* gros relativ, apărut în urma antrenării humusului prin eroziune;

- *excesul de umiditate*, în perioadele cu precipitații abundente, precum și pierderile de apă din sistemele de irigații, neprevăzute cu sisteme de drenaj corespunzătoare.

- *lipsa de apă* în unele zone neasigurate cu sisteme de irigații.

3.2.2. Sursele de poluare exterioară a solului

Sursele exterioare de poluare a solului sunt reprezentate de activitatea umană casnică, industrială, agricolă, transporturi, etc.

Poluanții pot fi după starea de agregare solizi sau lichizi, iar după natura chimică organici, anorganici sau micști.

a) Poluarea cu reziduuri solide

Poluarea cu reziduuri solide este cea mai vizibilă și în continuă extindere. Poate fi menajeră, stradală, industrială, radioactivă, agrozootehnică și specială.

Poluarea cu reziduuri menajere. Importanța acestui tip de poluare rezidă din cantitatea mare existentă și compoziția lor. Astfel în medie de la un locuitor rezultă cantitatea de 0,4-1 kg reziduuri menajere pe zi, foarte bogate în substanțe organice și care în general cu mici excepții se depun pe sol, favorizând dezvoltarea unui număr impresionant de vectori (insecte și rozătoare) și diseminarea de germeni patogeni sau condiționat patogeni. Reziduurile menajere, deși se descompun relativ ușor în sol prezintă cu toate acestea un risc potențial ridicat datorită cantității și încărcăturii infecțioase mari care se poate transmite prin contact direct și indirect.

Poluarea cu reziduuri stradale. Este importantă datorită volumului mare pe care îl reprezintă, cca. 0,3 kg/loc/zi, iar în piețe $1\text{ m}^3/1000\text{ m}^2/\text{zi}$.

Poluarea cu reziduuri industriale (organice sau anorganice). Reziduurile industriale sunt în cantități mari deoarece în aproximativ 50% din totalul materiilor prime ajung în această formă din care circa 50% sunt nocive. Fiind încorporate în sol modifică structura acestuia. În timp, reziduurile industriale ajung în plante și animale și în ultimă instanță în om. Fiecare lanț trofic accentuează concentrarea reziduurilor.

Emisiile nocive transportate de multe ori pe calea aerului la sute de km, poluează în modul cel mai grav solul.

Astfel, foarte nocive sunt emisiile de Pb, Cd, Cu și Zn care apar de obicei în vecinătatea unor întreprinderi ale industriei metalurgice neferoase de extracție, chimice etc.

Emisiile de F1 sunt prezente în sol în concentrații însemnate în apropierea unor fabrici chimice și fabrici de aluminiu. Apar uneori emisii de fluor și în jurul unor fabrici de ceramică, ciment, centrale termoelectrice (concentrațiile maxime 280 ppm).

Emisiile de SO₂ și NO₂ provin în general din surse staționare: centrale termoelectrice, rafinării de petrol, fabrici de substanțe chimice, de celuloză și hârtie, turnătorii etc. Emisiile de NO₂ provin și din surse mobile (autovehicule) în proporție de 50%. Ploile antrenează aceste emisii și dau naștere la ploi acide (depuneri de acid) care prejudiciază în mod deosebit solul.

Pulberile sedimentabile de la centralele termoelectrice, fabricile de lianți-azbociment, de ciment se depun pe sol împiedicând buna dezvoltare a vegetației, acestea depășind în multe cazuri valoarea 17 g/m²/lună, stabilită prin STAS-ul.

Poluarea radioactivă este de dată mai recentă dar este în continuă extindere ca urmare a depunerilor radioactive din atmosferă dar și din depozitarea pe sol a izotopilor radioactivi.

Activitățile de fisiune nucleară desfășurate în scopul producerii de armament atomic constituie o cale de contaminare a solurilor și plantelor cu substanțe nocive vieții. La radionuclizii existenți în mod normal în soluri și rocile pe care acestea s-au format (⁴⁰K, ⁸⁷Rb, ¹⁴C) se adaugă cei proveniți ca produse de fisiune nucleară. Radionuclizii proveniți din fisiune au început să apară din anul 1944. Plantele se comportă ca un colector de radionuclizi, prin intermediul lor aceștia putând fi transferați în lanțul trofic până la om.

În *grupa metalelor alcaline* sunt următorii radionuclizi importanți: ⁸⁶Cs, ¹³⁴Cs și ¹³⁷Cs. Din aceeași grupă face parte ⁴⁰K ce se întâlnește în mod natural în soluri în proporție de 0,0118 % din potasiul total, alături de care ³⁹K este unul din elementele principale folosite de plante. Timpul de înjumătățire a ⁴⁰K este de 1,3x10⁹ ani. La început de secol XX se presupunea că potasiul-40 ar fi avut rol important în apariția vieții pe pământ (H. Vasiliu, 1940). Făcând parte din aceeași serie omologă cu K, se presupune că Cs și Rb ar putea avea interferențe cu acesta sub aspectul comportării lor ecologice.

Din cele 4 *metale alcalino-terozee* (Ca, Ba, Sr și Ra), trei au radionuclizi omologi: ^{90}Sr , ^{140}Ba și ^{236}Ra .

Grupul metalelor grele are și el următorii omologi ca radionuclizi: ^{54}Mn , ^{55}Fe și ^{59}Fe , ^{57}Co și ^{60}Co , ^{99}Tc , ^{103}Ru și ^{106}Ru , ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{95}Ni , și ^{95}Zr . Microelementele Fe, Mn și Co au importanță pentru nutriție, Pb este toxic în concentrații ridicate, iar celelalte metale se găsesc în concentrații scăzute și sunt fără importanță biologică.

Din numărul mare de radionuclizi menționați, doar câțiva sunt frecvent difuzați în atmosferă ca poluanți: ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{106}Rb , ^{131}I , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ajungând ulterior pe sol. Timpul de înjumătățire al acestor poluanți constituie un pericol pentru sănătatea organismelor umane și animale, fiind de: 8,04 zile pentru J-131, 2,06 ani la Cs-134, 30,1 ani la Cs-137, 28,5 ani la Sr-90, $2,4 \cdot 10^4$ ani la Pu-239 etc. Prin aportul de radionuclizi cu timp îndelungat de înjumătățire, radioactivitatea mediului sporește în mod permanent, de aceea limitarea fenomenului are profundă semnificație practică. Pentru soluri, semnificație deosebită au radionuclizii Sr-90 și Cs-137.

Aprecierea contaminării solului și plantelor cu radionuclizi se face folosind conceptul de „activitate specifică”, prin care se înțelege activitatea radionuclizilor pe unitatea de masă. În biologie, activitatea specifică se exprimă în Bq/kg de substanță uscată.

Solurile și rocile conțin anumite cantități de radionuclizi naturali, care contribuie la fondul general al radioactivității naturale (tabelul 3.5).

Tabelul 3.5

Conținutul de radionuclizi naturali din roci și soluri, Bq/kg, (după Sauter, citat de Blume)

Solul (roca)	^{40}K	^{236}Ra	^{232}Th
Șisturi	814	37	48,1
Caolin	592-888	11,1-25,9	74
Sol	444	22,6	37

Radionuclizii ajung în soluri nu doar din explozii nucleare ci și odată cu îngrășămintele cu fosfor și potasiu sau din arderea cărbunilor de pământ și din tehnologiile ce folosesc criptonul și xenonul în diverse activități.

În tehnologia obținerii îngrășămintelor complexe de tip nitrofosfați poate fi eliminat circa 90 % din radii și mare parte din uraniul existent în rocile fosfatice (Pincowski, 2002). Îngrășământul complex de tip NPK

obținut la Turnu Măgurele conține circa 100-160 mg uraniu și 1000-1200 Bq/kg radiu. Se apreciază că radioactivitatea naturală a straturilor arat de sol crește cu circa $4,9 \text{ Bq/m}^3$ și an prin contribuția uraniului dacă se aplică 100 kg $\text{P}_2\text{O}_5/\text{ha}$ ca îngrășământ fosfatic, ceea ce nu reprezintă mult dacă ne gândim la faptul că fondul radioactivității naturale datorate thoriului este de 5300 Bq/m^2 și cel datorat uraniului este de 32500 Bq/m^2 , fondul natural datorat ^{42}K fiind de 77300 Bq/m^2 (după Schnier și colab., 1987, citați de Litz și Sathelmacher). Radiul este principalul purtător de radioactivitate în unele roci fosfatice. El poate fi eliminat prin anumite procedee din îngrășămintele complexe pe bază denitrofosfați, nu și din alte îngrășăminte.

Fosfogipsul conține și el elemente radioactive, în funcție de proveniența rocii fosfatice folosită la obținerea îngrășămintelor cu fosfor, fiind mai ridicat în cel rezultat din prelucrarea fosforilelor și mai puțin la cel provenit din apatite.

Analizele de impact asupra mediului au dus la concluzia că radioactivitatea din vecinătatea haldelor de fosfogips este de circa două ori mai mare decât cea din alte zone de pe teritoriul României și că se înscrie în limitele admise de normele republicane pentru radiații.

Solul nu contribuie în mare măsură la contaminarea plantelor cu radionuclizi. Niveluri toxice pot fi atinse doar în cazul accidentelor nucleare, datorită ^{90}Sr și ^{137}Cs . Asupra celor doi radionuclizi cu perioadă lungă de înjumătățire au fost orientate cele mai multe din cercetări din ultimii ani.

Stronțul-90 ajuns în sol sub formă solubilă, venind din atmosferă în urma anumitor activități umane, se comportă sub aspect fizico-chimic similar calciului, cu care face parte din aceeași grupă a metalelor alcalino-pământoase. În sol, Sr-90 trece relativ repede în formă schimbabilă la particulele minerale și organice, putând fi absorbit de plante mai ușor decât calciul. Solul conține aproape întotdeauna mai mult Ca decât Sr, de aceea este greu de acceptat că acesta ar putea fi absorbit de plante în măsură mai mare decât Ca și că ar putea substitui funcțiile calciului în plante.

Cesiul-137, element înrudit cu potasiul sub aspectul proprietăților fizico-chimice, este mai puțin accesibil plantelor decât stronțul-90. Aceasta, pentru faptul că este fixat între pachetele de aluminosilicați de la minerale de tipul vermiculitului, unde rămâne captiv timp îndelungat. Posibilitatea absorbției lui de către plante din solurile cu procent ridicat de minerale cu rețea cristalină de tipul 2:1 sau 2:1:1 este scăzută. În condiții

de umiditate optimă, absorbția cesiului-137 este mai ușor posibilă decât în cele uscate.

Iodul-131 este antrenat din atmosferă pe sol de către precipitații, devenind periculos pentru persoanele ce trec prin ploaie, la o perioadă de câteva săptămâni după un accident nuclear.

Particulele solide ce conțin radionuclizi, difuzate în atmosferă, pot ajunge pe plante, fiind ușor reținute pe frunzele late și nelucioase. Dacă particulele sunt solubile, picăturile de rouă le pot favoriza pătrunderea în țesutul frunzei. Absorbția depinde de specie. Ceea ce nu a fost absorbit prin frunze este spălat de precipitații sau îndepărtat de vânt; iar ionii absorbiți foliar sunt transferați spre rădăcini. Accidentul nuclear de la Cernobîl din 1986 a demonstrat că în asemenea situații, contaminarea plantelor prin absorbție radiculară are mare importanță.

Uraniul este reținut prin adsorbție la particulele de sol sub forma de cationi UO_2^{2+} . Compușii plutoniului și americiului sunt relativ insolubili. Absorbția lor de către plante, depinde de pH-ul solului și de conținutul în materie organică. Fructele și semințele acumulează foarte puțini radionuclizi în comparație cu frunzele, ceea ce sugerează că furajele sunt mai contaminate de radionuclizi decât semințele. Contaminarea omului se face prin lanțul trofic, adică pe traseul plante → animale → om.

O atenție aparte s-a acordat *radonului* ca element radioactiv, gaz ce rezultă pe traseul dezintegrării uraniului-238 până se ajunge la Pb-210, după schema:

Uraniu-238 (cu $t_{1/2}$ - 4468 bil. ani) → Radium-226 ($t_{1/2}$ = 1620 ani) → Radon-222 ($t_{1/2}$ = 3,8 zile) → Poloniul-218 ($t_{1/2}$ = 3 min.) → Plumb-214 ($t_{1/2}$ 27 min.) → Bismut-214 ($t_{1/2}$ = 19,7 min.) → Poloniul-214 ($t_{1/2}$ = $1,6 \times 10^{-4}$ sec.) → Pb-210 ($t_{1/2}$ - 19,4 ani ($t_{1/2}$ = timp de înjumătățire)).

Schema de mai sus este mai complexă. Radonul emite particule α și radiații γ și produce cancer la plămâni. Este un gaz inert care nu reacționează cu solul.

Prin accidente neprevăzute, reactoarele nucleare care produc energie electrică constituie un pericol potențial de poluare radioactivă. În 1986 existau în lume 375 reactoare nucleare în funcțiune, în 26 de țări, care produceau 18 % din electricitatea planetei.

În urma accidentului nuclear de la Cernobîl (Ucraina), la 26 aprilie 1986, radioactivitatea mediului atmosferic și din sol a crescut alarmant în multe țări europene. Primele contaminate au fost Polonia și România. Mediul a fost poluat cu radionuclizii I-131, Cs-134, Cs-137, Ru-103, Ru-106, Sr-89, Sr-90 (dar și cu alții), asupra cărora s-au făcut cercetări în

Germania, Austria și în alte țări (Giani și colab., 1986; Haunold și colab., 1986). S-a constatat că Cs-134 și Ru-103 rămân în stratul de sol gros de 4-6 cm de la suprafață. În podzoluri și soluri sărace în humus, Ru-103 a fost găsit și la adâncimi mai mari. Stronțul a fost reținut în mare parte în forma schimbabilă, fiind mai ușor accesibil plantelor decât cesiul. Calciul acționează ca ion competitiv în privința absorbției stronțiului de către plante. Dacă Sr este absorbit de plante, acesta se regăsește și în semințe.

Deșeurile radioactive se pot împărți în trei mari categorii în funcție de activitatea lor: deșeuri cu activitate scăzută, deșeuri cu activitate medie și deșeuri cu activitate ridicată.

Deșeurile cu activitate scăzută constau din obiecte ca hârtia, îmbrăcămintea și echipamentul de laborator folosite în zonele în care se manipulează materiale radioactive ca și pământul contaminat și molozul din construcții.

Deșeurile cu activitate intermediară includ materialele schimbătoare de ioni folosite la tratarea gazelor și a lichidelor înainte de deversarea lor în mediu și mâlurile care se acumulează în bazinele unde se stochează combustibil nuclear uzat înainte de reprocesare și materialele contaminate cu plutoniu.

Termenul de deșeuri cu activitate ridicată se referă la lichidul produs când se reprocesează combustibilul uzat. În țările care nu s-au angajat în reprocesare, combustibilul însuși este considerat ca deșeu cu activitate mare.

În afară de cele menționate mai sus solul este supus și diverselor surse de iradiere externă. Printre acestea pot fi enumerate radionucleidele naturale de tipul ^{40}K și ^{14}C , care se întâlnesc în sol sau ape și se găsesc de asemenea expuse unei iradiere interne.

Există trei tipuri de radiații:

- radiații γ (constituite din unde electromagnetice de foarte înaltă frecvență, și foarte penetrante)
- radiațiile β compuse din electroni a căror viteză este apropiată de cea a luminii și care pot traversa țesuturile vii pe adâncimi de mai mulți centimetri;
- radiația α , nuclee de heliu foarte puțin penetrante.

Radioizotopii pot deveni un factor de contaminare a biosferei pentru că ele se pot acumula în diverse organisme și pot interfera lanțul trofic, la concentrații care depășește limita maximă admisă.

Poluarea cu reziduuri agrozootehnice se înregistrează în special în mediul rural. Reziduurile responsabile de poluarea solurilor rezultă din

producția vegetală dar și zootehnică sub formă de biomasă vegetală, gunoi de grajd, dejecții păstoase semilichide și lichide, resturi furajere, cadavre, etc.

Deși acestea sunt ușor biodegradabile, generează în procesul de descompunere diferite gaze și substanțe, constituind în același timp surse de boli pentru animale, plante și om.

Menționăm de asemenea poluarea generată de folosirea nerațională a *îngrășămintelor chimice*. Astfel numeroase îngrășăminte chimice precum azotații de amoniu, potasiul și calciul, sulfatul de amoniu, superfosfatul, ureea, atât de necesare creșterii producției agricole pot deveni factori poluanți atunci când acestea sunt aplicate în exces și repetat de-a lungul anilor.

Efectele poluante sunt date de:

- impuritățile, reziduurile din procesele de fabricație care însoțesc substanțele active,
- dezechilibrele anumitor cicluri biochimice care conduc la degradarea solurilor,
- contaminarea apelor freactice.

Din motive de costuri de producție îngrășămintele industriale conțin la nivelul micro, numeroase metale și metaloizi toxici precum arsen, cadmiu, crom, cupru, plumb, vanadiu, zinc și altele. Acestea sunt puțin mobile și se pot acumula în orizonturile superficiale ale solurilor (Barrows H. L., 1966, citat de M. B. Berca, 2000). Acest fenomen demonstrat științific prezintă un risc foarte serios de contaminare a solurilor și apoi a alimentelor. Abuzul de îngrășăminte chimice conduce de asemenea la alterarea profundă a ciclului azotului.

Producția sintetică de îngrășăminte azotate s-a ridicat, în ultimele decenii, la 30 milioane tone și a prezentat 50% din azotul implicat în circuitul biosferei (32 mil. tone fiind produse natural, în interiorul biosferei). Aceasta înseamnă că industria de îngrășăminte a devenit o sursă importantă de azot nitric. Această creștere imensă și artificială a fluxului de azot a condus la imposibilitatea recuperării lor integrale de către plante. Capacitatea de denitrificare a solurilor a fost și ea depășită. S-a constatat, în felul acesta, un dezechilibru între nitrificare și denitrificare, în favoarea primului fenomen, care a determinat un exces de nitrați în circuitul biosferei, estimat la 9 milioane de tone/an și care se acumulează în hidrosferă prin procesele de levigare a solurilor degradate prin suprafertilizare.

Una din plantele averse de nitrați este salata. Aceasta, cultivată pe teren normal, extrage din sol cca. 1% azot în raport cu greutatea sa uscată.

Procentul de extracție ajunge la 6%, atunci când planta se cultivă într-un sol care a primit 600 kg/ha azotați.

Limita maximă a azotaților admisă în apa potabilă a fost fixată de către FAO și OMS la 10 ppm, iar în alimente de 75 ppm (Mohan și Ardelean, 1993).

În România ultimului deceniu, poluarea cu nitriți a fost prezentă, atât la culturile de seră, cât și la plantele furajere (îndeosebi porumb siloz și borceaguri). Fenomenul s-a manifestat mai pregnant în zonele Brăila-Galați-Ialomița. Prin lanțul trofic, azoțiții au ajuns în lapte, principalul aliment al copiilor. Nu rare au fost intoxicațiile cu azoțiți în aceste zone, unde concentrația în lapte a depășit 850 ppm.

Ciclul fosforului în biosferă este și el, în egală măsură, perturbat de o suprafertilizare repetată cu îngrășăminte fosfatice. Excesul de fosfor antrenat în fiecare an de către apele continentale către lacuri și mări joacă un rol important în inducerea fenomenului de eutrofizare.

Poluarea cu pesticide. Utilizarea pesticidelor reprezintă o necesitate similară celei referitoare la medicamente. Se cunosc, pe întreaga planetă, peste 10000 specii de insecte, 600 specii de buruieni, 1500 categorii de germeni ce produc boli, 1500 specii de nematozi, majoritatea exercitând o anumită presiune asupra ecosistemului agricol.

La sfârșit de secol XX existau circa 600 de substanțe chimice cu însușiri pesticide, formulate în aproximativ 50 000 preparate comerciale difuzate pe piața mondială.

Aprecieri cu totul generale consideră că sporul general de recoltă obținut în agricultura intensivă contemporană în comparație cu cea tradițională s-ar datora în proporție de circa 40 % îngrășămintelor, 15-20 % ar reveni pesticidelor, 15 % tehnologiilor de lucrare a solului, 8 % semințelor hibride sau selecționate și 15 % ar fi contribuția altor factori de progrese tehnologice.

Pentru claritatea expunerii cu privire la poluarea cu pesticide este nevoie de o scurtă privire asupra claselor și familiilor utilizate în agricultura contemporană, cu menționarea principalelor preparate.

Orice pesticid are o denumire chimică ce respectă nomenclatura utilizată în chimia organică sau anorganică, și mai multe denumiri comerciale, din care una este adoptată de Organizația Internațională pentru Standardizare (ISO). Aceasta reprezintă "*denumirea comună*" a acelui preparat, celelalte fiind denumiri comerciale ale societăților industriale producătoare. De exemplu, *trifluralin* este denumirea adoptată de ISO pentru erbicidul folosit la combaterea buruienilor monocotiledonate anuale din culturile de floarea soarelui, soia, fasole, mazăre,

tomate, vinete, denumirile comerciale fiind însă mai multe: *Treflan*, *Triflurex*, *Triflurom*, *Digermin*, *Flutrix*.

Mai jos prezentăm clasificarea pesticidelor după agentul dăunător împotriva căruia se folosesc. Nu facem referiri speciale la rodenticide și nematocide.

I. Insecticide și bactericide.

II. Fungicide.

III. Erbicide.

În 1985 s-au folosit, pe plan mondial, circa 2,5 mii. tone de pesticide substanță activă (Knirsch, 1991). Din totalul cheltuielilor făcute pentru obținerea și utilizarea lor, 55 % au revenit erbicidelor, 28 % insecticidelor, 14 % fungicidelor și 3 % pentru alte pesticide.

În România, consumul de pesticide a scăzut dramatic în ultimii 20 de ani.

Consumul de fungicide, în ultimii ani, a fost de 0,81 kg/ha, cel de erbicide 0,25 kg/ha, iar la insecticide doar 0.15 kg/ha.

Reziduurile de pesticide din mediul ambiant sunt încadrate în categoria *substanțelor xenobiotice*, care înseamnă substanțe „străine vieții” (de la grecescul *xenos* – străin și *bios* = viață), în aceeași categorie fiind incluși poluanții atmosferici ce ajung în cele din urmă pe sol, pe plante și în apele de suprafață. În contextul „agriculturii durabile”, xenobioticelor li se acordă mare atenție spre a nu produce distorsiuni în ecosistem (Lixandru, 2002).

Riscul diseminării pesticidelor în mediu este cu atât mai mare cu cât acestea sunt mai toxice, cu cât sunt aplicate mai frecvent și în doze ridicate, cu cât au persistență și mobilitate mai mare în soluri, putând ajunge prin levigare și scurgeri în apele râurilor și în pânza freatică.

Procese în care sunt angajate pesticidele după aplicare.

După ce au ajuns pe plante sau în sol, moleculele pesticidelor sunt supuse simultan acțiunilor de volatilizare, de transfer, de imobilizare, degradare și absorbție în plante pe cale radiculară sau foliară.

1. *Volatilizarea*. Este o caracteristică a pesticidelor din clasa *fumiganților* sau *sterilizatorilor de sol*, care au însușirea de a trece cu ușurință în stare de vapori după aplicare și de a sufoca viermii nematozi (de aceea se și numesc *nematocide*) și alți dăunători din sol și magazii. Ca exemplu menționăm bromura de metil (lichid fumigant) folosită la dezinfectia solului din sere împotriva lui *Phytophthora parasitica* și *Verticilium dahliae* sau împotriva dăunătorilor din magaziile de cereale. Alte preparate sunt Basamid, Dazomet, Vapam etc.

Capacitatea de reținere prin adsorbție în solurile umede a moleculelor de erbicid este mai scăzută decât în cele uscate, de aceea trecerea lor în atmosferă este mai ușoară și eficacitatea devine mai scăzută. Amestecul intim cu solul din stratul 0-7 cm favorizează reținerea preparatului în sol.

2. *Transferul*. Se referă la deplasarea pesticidelor pe verticală sau orizontală profilului de sol, antrenate de apele din precipitații sau irigație, ceea ce depinde de solubilitatea și însușirile fizico-chimice ale preparatului, de argilozitatea și conținutul solului în humus, de acoperirea vegetală, de panta terenului. Unele pesticide se volatilizează fără a-și modifica structura chimică, altele sunt reținute la particulele minerale sau organice de sol, ceea ce înseamnă o imobilizare temporară. Cele ce se deplasează pe profilul solului pot ajunge în roca parentală sau suferă reacții ce le modifică structura chimică. Molecula lor poate fi degradată prin procese chimice sau sub acțiunea microorganismelor.

3. *Adsorbția*. Moleculele unui pesticid pot fi reținute de particulele de sol datorită însușirilor lor fizico-chimice și celor ale solului cu care vin în contact. Prezența unor grupări funcționale -OH, -NH₂, -NHR, -CONH₂, -COOR, -⁺NR₃ la moleculele de pesticid explică posibilitatea de reținere a acestora prin adsorbție, în primul rând pe particulele de humus din sol, care au preponderent sarcini electrice negative. Existența legăturilor de hidrogen la moleculele de pesticid și posibilitatea protonării acestora, ca în cazul grupărilor aminice -NH₂, înlesnește mai mult posibilitatea de adsorbție.

Adsorbția are importanță deosebită în cazul erbicidelor ce se aplică în sol, cum sunt diquatul și paraquatul, care pot fi reținute prin adsorbție la particulele argilice de silicați. Mediul acid favorizează formarea sarcinilor pozitive la grupările funcționale -⁺NH₂ ale erbicidului, care sunt apoi atrase de sarcinile negative ale coloizilor solului. Este o adsorbție (sorbție) ionică, polară sau heteropolară.

Imobilizarea pesticidelor prin adsorbție are caracter temporar, în funcție de concentrația soluției solului în diverși ioni, de temperatură și de alți factori ele putând trece reversibil în soluția solului. Moleculele de erbicid aflate în stare de adsorbție nu pot fi absorbite radicular de către plante și nici utilizate de către microorganismele ce produc biodegradarea lor. Ca atare, efectul pesticid al produsului aplicat solului poate avea loc doar dacă acesta se află în soluția solului. Textura argiloasă a solului, prezența mineralelor cu rețea cristalină extensibilă (montmorilonit, vermiculit etc.), conținutul ridicat de humus sunt factori ce măresc

capacitatea de reținere a pesticidelor în sol, ceea ce scade posibilitatea absorbției lor radiculare și micșorează eficacitatea dozei de erbicid.

4. *Levigarea*. Pesticidele pot fi levigate din stratul arat în care au fost aplicate sau în care au ajuns prin spălare de pe frunze cu apa din precipitații. Levigarea depinde de solubilitatea pesticidului și de tăria de reținere a acestuia la particulele de sol. Moleculele slab reținute prin adsorbție sunt mai ușor deplasabile pe profilul solului cu apa de infiltrație, prin comparație cu cele puternic adsorbite. În acesta privință poate fi făcută următoarea clasificare:

1. Nereținute: dalaponul (Downpon);
2. Slab reținute: cloramben (Amiben), bentozan;
3. Moderat reținute: 2,4-D (Several), propaclor (Ramrod);
4. Puternic reținute: atrazin (Aatrex), alaclor (Lasso), EPTC (Eptan), diuron (Karmex);

5. Foarte puternic reținute: paraquat (Gramoxone), trifluralin (Treflan), DCPA (Dachtal).

Levigarea este mai puternică în soluri permeabile, cu textură nisipoasă sau nisipo-lutoasă, sărace în materie organică, decât în cele argiloase sau bogate în materie organică. Precipitațiile excesive favorizează levigarea, moleculele de pesticid putând ajunge în apa râurilor sau în pânza freatică. Majoritatea pesticidelor nu se diluează în întregul volum al apei râului ci au tendința de a se concentra la suprafață. Concentrația pesticidului în apă devine periculoasă când a atins 60 % din doza letală pentru organismul cel mai sensibil pe care a fost testat.

Erbicidele nereținute sau slab reținute sunt la fel de ușor levigabile ca și nitrații. De asemenea, erbicidele ușor solubile (2,4-D, dicamba, picloram) sunt ușor levigabile față de cele greu solubile, care sunt în general mai puțin levigabile.

Analiza relațiilor dintre pesticide și mediu este absolut necesară pentru realizarea celui mai bun compromis între ele și acesta (table 3.6).

Tabel 3.6

**Persistența diferitelor pesticide în soluri
(după Alexander, 1979)**

Grupa și numele produsului		Persistența
Insecticide		
Organofosforice Organoclorurate	Parathion	16 ani
	Aldrin	15 ani
	Cloran	15 ani
	DDT	15 ani

	Endrin	14 ani
	Heptaclor	14 ani
	Lindan	14 ani
Erbicide		
Derivați ai acidului Fenoxi-fenoxi-propionic 2,4,5,T Triazine	Propazin Simazin	6 luni 2-3 ani 2 ani
Uree substituită	Diuron Monuron	15 ani 3 ani
Pyridine clorurate	Picloran	5 ani

Poluarea cu reziduuri speciale provine parțial de la spitale, unități de cercetare etc. și trebuie avută permanent în vedere pentru a urmări inactivarea poluanților.

Reziduurile solide datorită cantităților mari și a compoziției chimice bogate în germeni substanțe chimice și radioactive reprezintă unul dintre poluanții cei mai importanți motiv pentru care colectarea, evacuarea și prelucrarea (neutralizarea) prin depozitare, compostare, tratare în camere biotermice, incinerare etc. reprezintă acțiuni de mare însemnătate și responsabilitate civică.

b) Poluarea cu reziduuri lichide

Poluarea cu reziduuri lichide s-a extins odată cu creșterea cantităților de ape reziduale care au o compoziție foarte variată.

Sursele de poluare cu reziduuri lichide sunt reprezentate de:

- apele fecaloid menajere
- apele reziduale industriale
- apele reziduale zootehnice
- apele reziduale meteorice
- apele reziduale incomplet epurate
- reziduurile petroliere
- țițeiul și produsele petroliere și chimice.

Apele reziduale fecaloid-menajere provin din locuințe și instituții publice. Compoziția lor este caracteristică și influențată de nivelul consumului de apă. Ritmul producerii nu este constant având două

maxime, unul dimineața și altul seara. Potențialul poluant al apelor fecaloid menajere este determinat de conținutul în:

- substanțe organice (dejecții, resturi de la spălarea corpului, locuințelor, pregătirea hranei);
- microorganisme (inclusiv patogene), dejecții, secreții, spută etc;
- substanțe chimice (detergenți, pesticide).

Apele reziduale industriale inclusiv radioactive provin din procesele tehnologice și activitățile de igienizare a unităților. Compoziția lor este foarte variată și determinată de specificul de producție al unităților (chimică, industrie alimentară, siderurgică etc.) fiind în consecință organică, anorganică sau mixtă; toxică sau netoxică; infecțioasă sau neinfecțioasă.

Apele reziduale zootehnice provin din unitățile de creștere și îngrijire a animalelor. Compoziția acestora este asemănătoare cu cea a apelor fecaloid menajere dar au o concentrație de poluanți mult mai mare.

Apele reziduale meteorice deși prezintă un rol important igienic sunt surse de poluare naturală datorită potențialului lor negativ (pot conține germeni patogeni, substanțe toxice și suspensii dintre cele mai variate)

Apele reziduale incomplet epurate rezultă de la stațiile de epurare existente necorespunzător proiectate sau exploatate.

Precipitații acide sunt o consecință a poluării atmosferei. Unele gaze formează cu apa din atmosferă compuși cu însușiri acide care, după ce ajung pe pământ sub formă de precipitații sau sub formă de gaze, acționează asupra ecosistemului natural, direct sau indirect. Acțiunea directă se manifestă sub formă de gaz, iar cea indirectă privește transformările fizico-chimice și biologice ce se produc în sol și bazine de apă după căderea precipitațiilor acide.

Termenul de *precipitații acide* are o semnificație relativă, deoarece precipitațiile au caracter acid și în absența contaminării atmosferei cu gaze poluante de proveniență antropogenă, în asemenea situații precipitațiile având pH-ul în jur de 5,6 datorită acidului carbonic, care se formează la contactul moleculelor CO_2 cu H_2O în atmosferă. Gazele și pulberile degajate în atmosferă din diverse activități umane (SO_2 , NO_x) produc acizi mai puternici decât acidul carbonic (azotic și sulfuric), coborând pH-ul precipitațiilor la 4,0 și, în cazuri izolate, până la 3 și chiar 2 (Răuță și Cârstea, 1983; Brady, 1996).

Principalele gaze poluante cu însușiri acide sunt anhidrida sulfuroasă (SO_2), oxizii de azot (NO_x), acidul fluorhidric, compușii fluorurați și acidul clorhidric gazos.

Anhidrida sulfuroasă rezultă din combustia agenților termici care conțin sulf (cărbuni de pământ inferiori, huile, lemn, produse petrolifere) și din activități industriale. Emanațiile industriale de SO_2 din anul 2000 se cifrau, pe plan mondial, la circa 80 milioane tone SO_2 care, pe o cale sau alta, au ajuns pe sol și plante. Cantitățile de gaze poluante sunt mari în vecinătatea surselor poluatoare și scăzute sau lipsesc în zone îndepărtate.

Oxizii de azot și amoniacul provin în atmosferă din surse naturale și din surse antropogene. Principala sursă naturală este descompunerea microbiană a materiei organice din soluri și grămezi de resturi vegetale, cu formarea de oxid de diazot (N_2O), monoxid de azot (NO) și dioxid de azot (NO_2), la care se adaugă volatilizarea NH_3 provenit din diverse putrefacții. Sursele antropogene sunt diverse industriei, în primul rând cele producătoare de îngrășăminte cu azot, apoi combustia lemnului și dejecțiile animale și umane. Amestecul de oxizi de azot se notează NO_x . Anual trec în atmosferă circa 80 milioane tone N sub formă de NH_3 și 5×10^8 tone NO_x , la nivelul întregii planete (Lixandru, 1993).

Acidul fluorhidric (HF) și compușii fluorurați apar în atmosferă sub formă de gaze sau particule solide.

Acidul clorhidric apare ca poluant atmosferic de la industriile care-l folosesc pentru clorurarea anumitor compuși organici (metan, benzen etc).

Precipitațiile constituie principalul colector al gazelor poluante din atmosferă, pe care le aduc pe sol. Acidifierea lor nu este proporțională cu cantitatea de gaze acide degajate în atmosferă, deoarece peste 70 % din acizii solubilizați în precipitații formează săruri cu amoniacul și cu alți cationi degajați sub formă de gaze sau suspensii în atmosferă.

Precipitațiile acide acționează asupra solurilor în sensul acidifierii lor, ceea ce înseamnă înlocuirea treptată a ionilor Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ de la complexul coloidal cu ioni de hidrogen.

Acidifierea solului schimbă profund mobilitatea ionilor Al^{3+} , Fe^{2+} și Mn^{2+} , care trec în soluția solului în concentrații toxice pentru plantele cultivate, dacă nu se întreprind măsuri de corectare a reacției acide prin aplicarea de amendamente calcaroase (tabelul 3.7). Aluminiul devine nociv la pH sub 5,5, iar Mn^{2+} la pH sub 5. Se manifestă, totodată, insuficiența de Ca și Mo în nutriția plantelor. La lucernă, o specie foarte sensibilă la aciditate, fixarea simbiotică a azotului conduce la scăderea pH sub 6, iar procesul de nitrificare a NH_3 se micșorează mult la pH 5,5, pentru ca să înceteze la pH între 5,5-4.

Tabelul 3.7

Modificarea unor însușiri ale solului sub influența gazelor degajate în atmosferă de fabricile de îngrășăminte și fibre sintetice de la Roznov-Săvinești și efectul asupra creșterii plantelor de porumb (după Lixandru și colab., 1981)

Plantele de porumb	pH H ₂ O	me/100g			Mn ppm	S- SO ₄ ppm	N-min ppm *)
		S _B	A _s	Al mobil			
Dispărute	3,8	3,6	7,2	6,8	100	933	300
Moderat crescute	5,6	7,8	3,0	2,8	10	252	55

*) N-min = N-NO₃+N-NH₄

Modificările apărute în sol exprimă gravitatea fenomenului. Asemenea modificări se pot datora și aplicării îngrășămintelor cu însușiri potențial acidifiante (sulfat de amoniu, azotat de amoniu, uree) a căror acțiune poate fi mai pronunțată decât cea produsă de gazele acidifiante, fenomen despre care s-a vorbit ceva mai sus.

Precipitațiile acide contribuie la solubilizarea unora dintre metalele grele, printre acestea cadmiul, care devine ușor accesibil plantelor și poate fi și ușor levigat sau deplasat în iazuri. Crește gradul de poluare a produselor vegetale cu metale grele.

Solurile prezintă un sistem tampon ce se opune modificărilor rapide de pH, însă apele din iazuri și bazine de acumulare (lipsite de un sistem tampon) pot suferi un impact puternic datorită precipitațiilor acide, care prin inputul repetat de acizi își pot modifica pH-ul până la 4-4,5, nefavorabil viețuirii peștilor.

Efectele precipitațiilor acide pot fi controlate prin limitarea poluanților atmosferici folosind tehnologii industriale moderne de reținere și purificare a gazelor degajate și prin aplicarea de amendamente calcaroase pe solurile al căror pH a scăzut sub limita tolerată de plantele cultivate.

Poluarea cu țiței, produse și reziduuri petroliere. Dezvoltarea industriei petroliere, atât a celei extractive cât și a celei prelucrătoare, inclusiv transportul petrolului și al produselor petroliere, e însoțită uneori de apariția unor fenomene secundare, neprevăzute, cu efecte mai mult sau mai puțin dăunătoare asupra mediului înconjurător și vieții omului. Unul dintre aceste fenomene este poluarea solului cu reziduuri petroliere, cu sau fără apă sărată, ca și cu alte produse reziduale rezultate de la activitățile de

exploatare și extracția țițeiului. La acestea adăugându-se pierderile din conducte care transportă țiței sau produse petroliere.

În zonele de extracție și prelucrare a petrolului și în cele ce servesc la transportul și prelucrarea produselor petroliere se întâlnesc inevitabile scăpări de produse din petrol, în cantități variabile, uneori însoțite de apă sărată provenite din amplasamente, care stagnează la suprafața solului. Asemenea reziduuri modifică evident proprietățile fizico-chimice și biologice ale solului prin impermeabilizare, împiedicarea circulației aerului din atmosferă în sol și invers, ceea ce oprește activitatea microorganismelor aerobe, iau naștere procese de reducere, de asfixiere a sistemului radicular, ceea ce conduce în cele din urmă la uscarea plantelor.

Petrolul brut este un amestec complex de hidrocarburi care, prin conținutul lor ridicat în carbon, influențează negativ activitatea microbiană a solului și respectiv nutriția plantelor. În funcție de natura produsului poluant se modifică și proprietățile fizico-chimice și biologice ale solului.

Reziduurile petroliere deversate pe terenurile agricole se infiltrează foarte anevoios în sol, acumulându-se în cea mai mare parte în primii centimetri de strat de la suprafață. Remedierea însușirilor fizico-chimice și biologice ale solului poluat se face printr-o succesiune de măsuri ce constau în îndepărtarea urgentă a țițeiului acumulat la suprafața solului și apoi a stratului subțire de 1-3 cm sol îmbibat cu reziduuri petroliere, operațiune numită „decopertare”. Solul decopertat este depozitat pe platforme tehnologice de compostare în scopul biodegradării petrolului. Se adaugă cantități mici de îngrășămintă cu azot și se creează condiții optime de aerisire și umiditate pentru dezvoltarea microorganismelor. După 3-4 luni de compostare, solul este purificat în bună parte de reziduurile petroliere, putând fi împrăștiat pe terenul de pe care a fost îndepărtat.

În țara noastră, ca urmare a poluării solurilor și a apelor freatice cu țiței, produse și reziduuri petroliere, săruri solubile și sodiu schimbabil, mari suprafețe de teren au fost scoase din circuitul agricol și silvic.

Sursele de poluare cu poluanți organici proveniți din țiței

În activitatea de exploatare a țițeiului se vehiculează separat sau amestecate în diverse proporții țiței și apă sărată cu diferite concentrații de săruri, precum și alte produse reziduale petroliere.

Din cauze atât obiective cât și subiective produsele respective pot ajunge pe sol și în sol producând poluarea acestuia. Însă, ele pot ajunge și în râuri, văi și canale de aducțiune existente în zonă, precum și în apele freatice, poluându-le, degradând flora și microflora, mezo- și microfauna

acestora. La rândul lor aceste ape, constituind surse pentru irigații, fac ca reziduurile petroliere să ajungă și pe această cale pe terenurile agricole, afectându-le la o scară și mai mare.

Gradul de poluare al solului crește când, concomitent cu poluarea cu țiței și reziduuri petroliere are loc și poluarea cu ape uzate, sărate, capabile să provoace și o salinizare puternică a solurilor, transformându-le uneori în soluri cu proprietăți de solonchacuri propriu-zise. În condițiile unei astfel de poluări, solul devine practic neproductiv, fiind scos complet din circuitul economic.

Activitatea de extracție a țițeiului se desfășoară folosindu-se instalații și amenajări de extracție care ocupă diferite suprafețe.

În principiu, fiecare amplasament de sondă în producție este format dintr-un careu de circa 900-1200m² delimitat de un dig jos de pământ și este deservit de un drum de acces, o rețea electrică suspendată, conducte sub presiune și cabluri pentru supravegherea automată, îngropate la adâncimi de 60-80 cm, multe dintre ele aflându-se la suprafața solului sau la adâncimi superficiale.

Amplasarea sondelor este neordonată, traseul rețelelor electrice, conductelor și cablurilor formând o rețea cu atât mai densă, cu cât este mai mare densitatea sondelor. Cele mai multe dintre traseele conductelor și cablurilor îngropate nu sunt cunoscute de către cei ce le exploatează.

Circulația utilajelor grele, lucrările de construcție necesare activității de extracție, prelucrare și transport, existența lucrărilor abandonate afectează proprietățile solului.

Pe lângă ocuparea propriu-zisă a terenului se aduc prejudicii prin diminuarea capacităților de exploatare agricolă datorită fragmentării parcelelor și micșorării accesibilității pentru utilajele agricole.

De asemenea țițeiul produce îmbâcsirea solului și mărirea aderenței agregatelor de sol la uneltele agricole, ceea ce duce la îngreunarea executării lucrărilor agricole, acest fapt traducându-se în consum mărit de carburanți, uzura utilajelor, deci cheltuieli sporite.

Prin urmare o clasificare a tipurilor de poluare ar putea să ajute la stabilirea măsurilor de ameliorare a solurilor.

Tipuri de poluare din perimetrele afectate de poluarea cu compuși organici proveniți din țiței

În zonele respective există două tipuri de poluare: fizică și chimică.

Poluarea fizică este pusă în evidență prin: tasarea solului și excavații și prin diminuarea suprafeței arabile.

Acestea țin de stricta organizare a muncii și intră în responsabilitatea schelelor de producție petrolieră și gazeiferă.

Poluarea prin tasarea solului și excavații este produsă de către utilajele de amenajare a careurilor de sondă, cele de forare sau cele de întreținere.

Diminuarea suprafețelor arabile are loc prin ocuparea suprafețelor de către rețelele de drumuri, linii electrice și telefonice, conducte supra și subterane, precum și de densitatea amplasamentelor de sonde, depozite de materiale de construcții etc. Lucrările abandonate agresează solul prin: amplasamente betonate, diferite construcții, utilaje, gropi de noroi, de foraj sau cu reziduuri petroliere, diverse materiale, subansambluri metalice.

Poluarea fizică poate fi înlăturată prin unele măsuri administrative, de mai bună gospodărire a materialului de lucru, prin respectarea normelor de lucru în vigoare și printr-o bună disciplină la locul de muncă.

Poluarea chimică se clasifică astfel: poluare cu țiței; poluare cu apă sărată; poluare mixtă.

Poluarea solului cu țiței

Pe parcursul activității de foraj-extracție, față de un proces tehnologic considerat ideal, pot interveni factori care să producă neajunsuri prin pierderile de țiței și ajungerea acestuia pe terenurile agricole sau în cursuri de apă. Pentru reținerea eventualelor pierderi în cantități mai mici, în jurul sondelor se realizează careurile de sondă, un fel de bazine de pământ în care se rețin scăpările du țiței.

În cazul erupției necontrolate a sondei, când zăcământul este sub presiune, în funcție de durata erupției și cantitatea de țiței deversată, careul de sondă poate reține sau nu această cantitate. Careul de sondă poate reține țițeiul și în cazul scăpărilor de la racordurile și vanele de la capătul de sondă. În cazul unor ploi abundente careurile se umplu și deversează pe terenurile din jur. Pe un teren plan, țițeiul stagnează împreună cu apa de ploaie. După trecerea ploii, apa se infiltrează sau se evaporă, rămânând țițeiul. Pe un teren înclinat, după deversarea din careu, țițeiul urmează cotele cele mai joase (fire de vale, viroage) ajungând în cursurile de apă.

Dacă digurile care delimitează careul de sondă sunt din material permeabil sau nu sunt realizate la dimensiunile standard țițeiul se poate infiltra prin ele și poate ajunge pe terenurile limitrofe.

În situația unei extracții controlate, țițeiul circulă de la sondă la separatoare, rezervoare de înmagazinare etc., prin conducte. Cu cât exploatarea zăcământului petrolier din zonă este mai intensă, cu atât rețeaua de conducte mai dezvoltată și este inevitabil ca, din diverse cauze,

să se producă și și diverse defecțiuni ale acestora, așa încât adesea se văd zone poluate în lungul conductelor de țiței sau la ramificațiile acestora.

Rezervoarele de înmagazinare, deși sunt echipate cu supape de aspirație-respirație pentru evitarea suprapresiunii sau a depresiunii, sunt uneori supuse avariei prin spargere, așa cum s-a întâmplat în august 1991 la schelele Găiești și Poieni sau în 1993 la schela Brăila, încât a fost inevitabilă împrăștierea țițeiului pe sol și poluarea acestuia.

În cazul în care se impune înlocuirea unui tronson de conductă spartă sau schimbarea unor racorduri sau robineti stricați, se deversează pe sol cantitatea de țiței cuprinsă între doi robineti - amonte și aval. Deoarece aceștia sunt la mari distanțe între ei, cantitatea de țiței este și ea importantă.

Solurile poluate cu țiței prezintă la suprafață o pojghiță de țiței densă, compactă, lucioasă, care împiedică în foarte mare măsură desfășurarea proceselor de infiltrare a apei în sol, de circulație a acesteia, schimburile de substanțe gazoase (oxigen, bioxid de carbon, hidrogen sulfurat etc.) între sol și atmosferă, favorizând astfel dezvoltarea intensă a proceselor de reducere, cu eliberarea unor toxine, care produc asfixierea rădăcinilor și moartea plantelor. Efectul imediat ce se produce după poluarea naturală sau aplicarea țițeiului pe teren este reducerea schimbului de aer și apă între sol și atmosferă (Stebbing, 1970).

Pe terenurile poluate cu țiței nu crește nici o specie de plantă agricolă sau silvică, nici măcar buruieni. După Zwerman și de Haan (1973), citați de Răuță și colab. (1986) „viața plantelor începe să fie afectată când cantitatea de țiței este mai mare de 1 kg/m^2 ”.

După deversare, la contactul țițeiului cu solul, se produc se produc modificări ale proprietăților fizice, chimice și biologice ale solului, având loc următoarele fenomene:

1. Volatilizarea compușilor ușori ai țițeiului.

2. Stratificarea pe profilul solului; componentii mai polari, în special asfaltenele, rămân la suprafața solului formând o peliculă compactă care împiedică schimbul gazos între sol și atmosferă și care nu permite circulația normală a apei, creându-se astfel condiții nefavorabile, de anaerobioză, de reducere.

3. Migrarea pe profilul solului; pătrunderea țițeiului și reziduurilor petroliere pe profilul solului, adâncimea la care ajung depinzând de intensitatea poluării, textura și densitatea aparentă a solului. Pe parcursul migrării are loc o distribuție selectivă pe profil în funcție de polaritatea componentilor: hidrocarburile saturate pătrund la adâncimi mai mari,

urmate de cele aromatice, iar asfaltenele, așa cum s-a arătat mai înainte, rămân în partea superioară a profilului de sol.

Întrucât țițeiul și reziduurile de petrol au un conținut mare de carbon organic și un conținut mic de azot, raportul C/N din sol crește cu mult peste valoarea normală pentru sol, ceea ce face ca azotul să devină factor limitativ atât pentru plante cât și pentru microorganisme.

În lipsa oricăror tratamente, o parte importantă din hidrocarburi dispare lent sub acțiunea fenomenelor naturale ca evaporarea, fotooxidarea, dizolvarea, biodegradarea etc.

Dacă deversarea este de mică durată și cu debit mic, influența asupra solului este minimă, lucrările agricole, precipitațiile și uscăciunea verii reușind să descompună hidrocarburile. Cu cât frecvența și debitul deversărilor în același loc crește, cu atât balanța proceselor se modifică în sensul scăderii aerisirii solurilor, dezvoltării proceselor anaerobe și afectării sistemului radicular al speciilor cultivate. Acolo unde stagnările devin persistente are loc alcalizarea puternică a solurilor și/sau formarea unui strat gros de până la 1 m de sol impregnat cu hidrocarburi în care se desfășoară procese anaerobe și de acidifiere intense.

Poluarea solului cu apă sărată

În procesul de extracție al țițeiului se folosește apă care, pompată sub presiune în zăcământ, favorizează ascensiunea țițeiului. Acesta este amestecat cu apa de zăcământ, care datorită dizolvării unor depozite subterane, este de fapt o soluție de apă și săruri. După separarea de țiței în separatoare și în instalațiile de dezemulsionare, apa rezultată conținând săruri în diverse concentrații este dirijată către stațiile de epurare.

Indiferent de sursa din care a provenit, apa sărată se infiltrează cu viteze diferite, în funcție de textura solului, constatându-se o salinizare intensă până la adâncimea de 115 cm, ceea ce arată gravitatea acestui tip de poluare. Chiar în cazul când se constată o poluare moderată până la 120 cm, se impune o activitate îndelungată de spălare intensă a sărurilor de pe profilul de sol.

Înșușirile chimice ale solurilor poluate cu apă salină de zăcământ sunt foarte importante, nu numai pentru că au determinat deteriorarea stării de calitate a solului, dar și pentru că sunt legate implicit de procesul de ameliorare. Pe de altă parte, ele au contribuit indirect la accentuarea aspectelor negative ale însușirilor fizice ale solurilor prin saturarea complexului adsorbativ al acestora cu Na^+ schimbul determinând astfel înrăutățirea porozității, a permeabilității, a stării lor de afănare etc.

Conținutul de săruri solubile variază de la un loc la altul la suprafața solului, cât și pe profilul acestuia, în funcție de concentrația

inițială în săruri solubile a apei saline, precum și de o serie de condiții determinate de însușirile fizice ale solului. În general, în componența sărurilor solubile predomină NaCl, astfel încât, în aceste cazuri, tipul de salinizare a solurilor este cloruric.

Conținutul de Na^+ schimbabil este cea mai importantă însușire chimică a acestor soluri căci este și cea mai dăunătoare pentru culturile agricole, deoarece depășește uneori chiar până la de două ori valorile maxime ale acestui element în solurile naturale (solonețuri), ele însele nefavorabile dezvoltării plantelor.

Datorită conținutului ridicat în Na^+ în orizonturile superioare (peste 15%), solurile acestea au devenit soluri alcalice, prin procese de poluare cu ape saline, iar pentru că acest conținut se găsește în primii 15-20 cm, gradul de alcalizare este puternic.

Valoarea pH a solurilor în orizontul de la suprafață - slab salinizat și puternic alcalizat - este cuprinsă, în 70% din cazuri, între 5,95-6,50 reacția fiind considerată slab acidă, iar în restul cazurilor este cuprinsă între 6,5-7 reacția fiind apreciată între slab acidă și neutră; doar în situația orizonturilor superioare moderat salinizate, aceasta are valori cuprinse între 8,1-8,7 fiind apreciată slab alcalină și alcalină. În orizonturile subiacente însă (până la 100 cm), încărcate dublu și chiar triplu cu săruri solubile (0,45-0,61%), față de orizontul superior, valorile pH scad la 4,5-4,7 solul fiind considerat în aceste orizonturi puternic acid. Conținutul în H^+ schimbabil, care ar putea explica aciditatea puternică a acestor orizonturi, are frecvent valori în jur de 6 me/100 g sol, iar gradul de saturație în baze (V%), tot în mod frecvent, are valori în jur de 80% (Toti și colab., 1987).

Adâncimea de acumulare maximă a sărurilor solubile este variabilă și determinată de una sau mai multe din următoarele cauze:

- concentrația variată în săruri solubile a apei saline;
- intervalul de timp scurs de la data poluării, care a influențat proporțional migrarea și acumularea acestora în adâncime;
- permeabilitatea ușor diferită a orizonturilor solului;
- dinamica regimului percolativ sau alternant percolativ al solului în momentul recoltării probelor de sol, determinată de caracteristicile regimului pluvial în perioada imediat anterioară.

Nivelul adâncimii la care se află acumularea maximă de săruri are deosebită importanță, deoarece sub acest nivel trebuie executate drenurile de evacuare a apelor de spălare, încărcate cu săruri dizolvate, în vederea evacuării lor spre emisarul stabilit.

Din punct de vedere chimic, țițeiul, produsele petroliere și chimice sunt amestecuri complexe de hidrocarburi (98%), aparținând următoarelor clase:

- hidrocarburi saturate aciclice (alcani);
- hidrocarburi saturate ciclice (cicloalcani);
- hidrocarburi aromatice mononucleare;
- hidrocarburi aromatice polinucleare condensate.

În tabelul 3.8 se prezintă compoziția medie a reziduurilor de petrol care interesează prin efectul global pe care îl determină acestea.

Tabel 3.8

Compoziția medie a reziduurilor de petrol (după Toti și colab.)

Component	Țiței	Benzine	Reziduu de la rafinărie
Alcani (parafine) Hexadecan	15-30%	25-68%	21%
Cicloalcani (naftene) Ciclohexan	30-50%	5-24%	-
Aromatice (benzenice) Benzen	5-24%	7-55%	49%
Asfaltene (compuși heterociclici cu O.,S,N) Naftalen	2-15%	0,1%	30%

Cele mai importante proprietăți ale petrolului, din punctul de vedere al interacțiunii cu solul sunt:

- starea de agregare – amestec de compuși lichizi în care sunt dizolvați compușii solizi și gazoși;
- caracterul hidrofob – respinge moleculele de apă, este miscibil cu apa, formează o peliculă superficială;
- conținutul ridicat de carbon organic (până la 85%);
- raportul C/N foarte mare.

Toate aceste proprietăți determină interacțiuni specifice ale reziduurilor de petrol cu solul, producând modificarea caracteristicilor fizice, chimice și biologice ale solului.

Efectul imediat al poluării solului cu petrol se reflectă în însuși perturbarea activității microbiene din sol. Astfel, în primele săptămâni după deversare, în funcție de intensitatea poluării are loc reducerea activității microbiologice în sol, situație confirmată de analizele privind respirația solului (degajare de CO₂) și activitatea enzimatică (dehidrogenazică).

3.2.3. Surse de poluare cu metale grele

În afară de sursele menționate anterior, metalele grele îmbogățesc ecosistemul agricol și datorită anumitor activități umane. Unele metale ajung în soluri sau pe plante deoarece se găsesc în îngrășămintele, amendamentele sau pesticidele folosite în procesul de producție, altele provin din pulberile și gazele degajate în atmosferă de la diverse industrii și din combustii. Pulberile și gazele sunt purtate de curenții de aer și depozitate, în cele din urmă, pe plante, pe sol sau în apele de suprafață.

Solurile conțin în mod natural cantități variabile de metale grele, în funcție de roca parentală și de alți factori. Limitele normate sunt date în tabelul 3.9, dar în literatură pot fi întâlnite și altele. În ultimele decenii este luat în seamă ca nociv și taliul, a cărui prezență în soluri este între 0,01-0,5 ppm Tl. Din categoria metalelor grele fac parte și stronțitul, ruteniul și cesiul.

Tabel 3.9

Limitele conținutului normal și conținutului tolerabil din anumite elemente în solurile cultivate (după Kloeke, 1984)

Elementul	Limite normale, ppm	Conținut tolerabil, ppm	Elementul	Limite normale ppm	Conținut tolerabil, Ppm
As	2-20	20	Cu	5-20	100
Pb	0,1-20	100	Mo	1-5	5
B	5-30	25	Ni	10-50	50
Br	1-10	10	Hg	0,1-1	5
Cd	0,1-1	5	Se	0,1-5	10
Cr	10-50	100	V	10-100	50
F	50-200	200	Zn	10-50	300
Co	1-10	50	Sn	1-20	50

Mai jos ne vom referi succint la principalele surse de poluare cu metale grele și cu unele nemetale.

Cărbunii de pământ utilizați drept combustibil contribuie la poluarea mediului cu metale grele. Lignitul conține, în medie, 3000 mg Mg, 9 mg Cr, 5400 mg Fe, 2,6 mg Co, 5 mg Ni, 2,5 mg Cu, 0,07 mg Cd, 9 mg Pb și 0,26 mg Hg pe kg de substanță fizică. În huilă se găsesc cantități ceva mai mari din unele metale grele decât cele menționate la lignit.

Lignitul de la Ișalnița conține circa 51 ppm Cu, 62 ppm Zn, 27 ppm Pb, 18 ppm Co, 55 ppm Ni și 130 ppm Cr, fiind ceva mai bogat în unele metale grele față de lignitul din Germania (Mocanu și colab., 1999).

În gazele și pulberile ce rezultă de la arderea cărbunilor se află cantități de zeci de ori mai mari decât în cărbuni. Aceștia mai conțin 0,37-1,92 % sulf, care la ardere trece în atmosferă sub forma de SO_2 .

Gazele degajate în atmosferă din activitatea turnătoriilor, a fabricilor de ciment sau aluminiu, de la cele de îngrășăminte chimice etc. conțin tone de elemente metalice, care sunt purtate de curenții de aer până ajung pe sol și plante. În fiecare sursă de gaze poluante sau de deșeuri solide și lichide predomină doar unele din metalele grele.

Arsenul se găsește în roci care conțin ionul fosfat (PO_4^{3-}) și este prezent ca impuritate în detergentii și îngrășămintele care derivă din aceste roci.

Plumbul se folosește ca aditiv în benzine; după arderea acestuia în motoarele autovehiculelor ușoare, gazele evacuate prin țevile de eșapament se depun pe plantele și solul din apropierea căilor rutiere. Pe lângă compuși fără acțiune toxică (H_2O vapori, H_2 , N_2 , O_2 , CO_3), în asemenea gaze se află și compuși cu diverse grade de nocivitate, cum sunt oxizii de azot (NO , NO_2), SO_2 , HCl , HBr , H_2SO_4 , HNO_3 , aldehyde, diverse hidrocarburi saturate și nesaturate și, în fine, anumiți compuși solizi ai plumbului [PbO , PbCl_2 , PbBr_2 , PbSO_4 , $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$] etc. La o circulație de 1000 autovehicule pe oră se elimină prin gazele de eșapament circa 260 kg Pb pe km de șosea și an. Depunerile pe plantele situate în primii 5 m de la șosea variază între 50-100 mg Pb pe kg de substanță uscată, la distanțe mai mari conținutul scăzând mult până devine abia perceptibil prin analize la 100 m distanță de șosea. Frunzele late rețin mai mult Pb decât cele erecte și lucioase, iar rădăcinile și bulboasele (morcov, ceapă, sfeclă) nu acumulează Pb în partea lor comestibilă, chiar dacă solul este puternic poluat. Plumbul formează compuși greu solubili în sol, de aceea toxicitatea lui nu s-a constatat nici la 1000 ppm Pb în sol (Bovay, 1980). Ploile îndepărtează între 30-65 % din Pb depus pe frunze.

Plumbul poate ajunge în sol și cu gazele și pulberile degajate de industriile ce produc oțel și fier, apoi prin nămolurile de canalizarea orașelor folosite ca îngrășământ, care de multe ori sunt bogate în metale grele.

Solurile din perimetrul orașelor mari conțin peste 100 ppm Pb (aceasta fiind limita maximă convențional permisă în soluri), în vecinătatea străzilor și a bulevardelor intens circulate de autovehicule mici, în solurile din vecinătatea străzilor puțin circulate și în parcuri

conținutul fiind de 10-55 ppm Pb, cum au remarcat cercetările efectuate în orașul Timișoara (Ianoș și Iliș, 2000).

Compușii cu fluor degajați în atmosferă provin de la industria aluminiului, a sticlei și ceramicii, a acidului fluorhidric și a îngrășămintelor cu fosfor. Aceștia se pot afla în formă gazoasă (HF , SiF_4 , H_2SiF_6) sau ca pulberi și aerosoli (NaF , Na_3AlF_6 , AlF_3). Cercetările au demonstrat că poluanții atmosferici cu fluor produc arsuri pe frunzele și fructele pomilor când depășesc anumite concentrații în aer.

Fluorul din sol se află în compuși greu solubili, de tipul apatitei, $\text{Ca}_5\text{PO}_3\text{F}$, iar în îngrășămintele simple cu fosfor și în cele complexe se află și compuși solubili cu fosfor. Superfosfatul simplu conține 1-1,5 % F total, îngrășămintele complexe conțin 0,5-1 % F, în fosfogips se află 0,25-0,6 % F. Însă fluorul din acestea nu poate deveni dăunător plantelor. Prin urmare, fluorul din sol nu este nociv pentru plante decât accidental.

Sensibilitatea plantelor la excesul de fluor din aer depinde de specie și vârstă. Conținutul de 20-30 mg F/kg de frunze substanță uscată constituie o limită superioară de la care începe intoxicarea țesutului vegetal cu fluor.

Mercurul rezultă din pesticide, de la obținerea polimerilor sintetici, din metalurgie; *nichelul* apare în deșeurile rezultate de la combustia cărbunilor fosili, de la arderea gazolinei, de la fabricarea bateriilor, din aliaje etc. în fine, zincul provine ca poluant de la oțelării și de la galvanizarea fierului, de la industria cauciucului și din nămolurile de canalizare folosite ca îngrășământ.

Menționăm câteva repere privind nămolurile de canalizare folosibile ca îngrășământ. Apele uzate de la canalizarea orașelor trec obligatoriu printr-o stație de epurare pentru igienizare și reținerea fracțiunii solide ce formează *nămolul de canalizare*. Acesta poate fi utilizat ca îngrășământ, cu respectarea următoarelor condiții: conținut de metale grele sub anumite limite și absența germenilor patogeni. Printr-o fermentare anaerobă în metantancuri sunt distruși cei mai mulți din germenii patogeni, apoi, prin zvântare pe paturi din beton, umiditatea lor scade la 80 %, ca la gunoiul de grajd.

Pe plan internațional s-au stabilit limite maxime de metale grele admise în nămolurile de canalizare utilizabile ca îngrășămintă (tabelul 3.10). În orașele lipsite de industrii poluatoare cu metale grele și acolo unde apele industriale sunt prelucrate separat de cele comunale, se obțin nămoluri cu conținut scăzut de metale grele.

Tabel 3.10

Conținutul de metale grele din nămolurile de canalizare și limitele permise în soluri și nămoluri (mg/kg s.u., după Valufa, Germania, 1986, completat)

Elementul	Maxima permisă în nămol	Limite în nămoluri	Media în nămoluri	În gunoiul de grajd	Maxima permisă în sol
Pb	1200	1-14800	160	16	100
Cd	20	<0,1-190	4	1	3
Cr	1200	1-15800	90	56	100
Cu	1200	2-9221	330	62	100
Ni	200	1-4342	40	29	50
Hg	25	<0,1-144	2,5	0,2	2
Zn	300	11-23900	1320	71	300

Nămolurile de canalizare nu pot fi considerate în primul rând îngrășăminte cu azot deoarece consumul specific de azot al plantelor este mai mare decât cel de fosfor, iar în nămolurile de canalizare raportul este în favoarea fosforului. De exemplu, consumul specific al gramineelor păioase este de 25-30 kg N pe tona de boabe, iar cel de fosfor este doar de 4,5- 7 kg P pe tonă, ori în nămolurile de canalizare raportul N:P este, de cele mai multe ori, în favoarea fosforului.

3.2.3.1. Reținerea și mobilitatea metalelor grele în soluri

După ce au ajuns în sol prin aplicarea de îngrășăminte, amendamente, pesticide, dar mai ales prin poluanții atmosferici, metalele grele sunt angajate în diverse reacții cu constituenții solului. Natura particulelor minerale, conținutul de humus, pH-ul, precipitațiile etc. sunt factori ce influențează procesele de reținere sau de deplasare a acestora din stratul arat. Conținutul ridicat de oxizi și hidroxizi de fier, mangan și aluminiu, de sulfuri, carbonați și fosfați contribuie în mod deosebit la precipitarea metalelor grele. Complecșii formați de metalele grele cu constituenții materiei organice își aduc și ei contribuția la mobilitatea metalelor grele.

În funcție de solubilitate și de procesele fizico-chimice în care sunt angajate, metalele grele din soluri se pot afla în următoarele forme de accesibilitate pentru plante:

- a) solubile în soluția solului și ușor accesibile plantelor;

- b) forma schimbabilă, ușor accesibilă plantelor;
- c) forma legată fizico-chimic de humus sau sub forma de complecși organo-metalici, accesibilă plantelor;
- d) compușii stabili formați cu oxizii și hidroxizii de fer, mangan și aluminiu din sol sunt puțin solubili și puțin accesibili plantelor;
- e) forma reziduală reprezentată de compușii insolubili în solvenții folosiți la extracția formelor precedente, în care metalele grele au precipitat în prezența particulelor de carbonați, fosfați sau sulfuri, din acestea metalele grele fiind foarte greu sau deloc accesibile plantelor.

Solubilitatea și mobilitatea metalelor grele din soluri depinde în primul rând de pH-ul mediului și de potențialul redox, care este o mărime asemănătoare pH-ului, folosită la caracterizarea proceselor de oxidoreducere din sol.

În sisteme apoase, cationii metalelor grele suferă procesul de dizolvare și de desorbție de la particulele solide de sol, cu atât mai mult cu cât pH-ul este mai acid. Dacă pH-ul solului crește, metalele grele sunt adsorbite sau precipită din nou, unele doar până la o anumită mărime a pH-ului, după care încep să se solubilizeze din nou.

Metalele din categoria tranziționalelor și a metaloidelor se întâlnesc în soluri ca oxianioni, a căror solubilitate în soluri variază invers decât a cationilor metalici, adică precipită sau sunt mai puternic adsorbite pe măsură ce pH-ul scade. Ca regulă generală, cationii metalelor grele precipită pe măsura creșterii pH-ului, iar anionii suferă un proces invers de solubilizare-insolubilizare în raport cu pH-ul. Astfel, arsenul apare în soluția solului ca anion H_2AsO_4^- , reținut la particulele de sol în mod similar anionilor ortofosforici, adică mai puternic pe măsura creșterii pH-ului. Toxicitatea arsenului este posibilă la concentrații ridicate în soluția solului și la specii de plante sensibile. Aplicarea sărurilor de ZnSO_4 , FeSO_4 sau $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ transformă arsenul solubil în compuși insolubili, netoxici.

Procesele redox contribuie la acidifierea sau la alcalinizarea soluției solului. Când în sol au loc procese de reducere, pH-ul solului tinde să crească, și invers când au loc procese de oxidare. În sistemele închise, aceste procese sunt în întregime reversibile.

Emanațiile de gaze industriale, cele din traficul rutier, din exploatarea miniere și din arderea combustibililor solizi contribuie la acidifierea solurilor. Procesul are importanță deosebită pentru solurile cu putere de tamponare scăzută în sensul acidifierii.

Deplasarea metalelor grele din stratul arat spre cele inferioare se face sub formă de ioni liberi sau de complecși organici, prin infiltrare cu

apă din precipitații sau prin antrenarea gravitațională a solului pe crăpături în timp de secetă și prin canalele lăsate de insecte și rădăcinile putrezite.

Mobilitatea zincului depinde atât de pH-ul solului, cât și de conținutul de materie organică, de conținutul de fosfați și de cel de argilă, care-l rețin puternic.

Cadmiul este nociv pentru om și animale pentru că se acumulează ușor în produsele vegetale utilizabile ca hrană. Solubilitatea sa scade substanțial dacă pH-ul solului crește peste 6, de aceea aplicarea amendamentelor calcaroase pe soluri acide poluate este principalul mijloc de eliminare a posibilităților de a deveni nociv.

Plumbul este și el un element foarte nociv, care în organismele animale tinde să substituie funcțiile calciului. Ajuns în sol, el formează compuși stabili cu carbonații, sulfatii sau cu oxizii de fer, de aluminiu și mangan, foarte puțin accesibili plantelor.

Contaminarea solurilor cu mercur este mai puțin întâlnită, totuși posibilă în cazul emanațiilor necontrolate, care-i permit trecerea în atmosferă sub formă de vapori. Și din stratul de sol de la suprafață, mercurul poate trece în atmosferă sub formă de vapori. Foarte grav este cazul când mercurul ajunge ca poluant în apele râurilor, iazurilor și bazinelor de acumulare. Aici, el suferă transformări cu participarea unor microorganisme din categoria streptococilor și stafilococilor, a lactobacililor și a anumitor fungii, cu formarea de compuși metilmercurici (MeHg). Metilarea are loc în condiții aerobe și anaerobe, însă procesul este mai puțin productiv în condiții anaerobe.

Odată formați, compușii metilmercurici sunt capabili să reziste stresului produs de factorii de mediu, putând fi degradați doar prin procese biofizice specifice.

În nămolurile de la canalizarea orașelor, mercurul se poate întâlni uneori în cantități ceva mai ridicate. În sol, Hg este relativ puternic reținut la particulele coloidale, încât nu poate fi antrenat de scurgeri, ci doar prin eroziune și deplasarea solului prin crăpături.

3.3. Poluanții solului

3.3.1. Pesticide

Pesticidele sunt în mare parte substanțe chimice de sinteză. Numărul pesticidelor și a altor produse de uz fitosanitar este de circa 670 grupate în 10 categorii:

- fungicide și bactericide;
- insecticide;
- acaricide;
- nematocide și sterilizanti ai solului;
- rodenticide, moluscocide și repelanți;
- erbicide;
- defolianți și desicatori;
- regulatori de creștere;
- feromoni;
- produse diverse și auxiliare.

Cele mai folosite substanțe în ordine descrescătoare sunt erbicidele, insecticidele, fungicidele etc. Procentele de folosință sunt aproximativ de 60%, 27%, 8%.

Fiecare pesticid are un nume în general, funcție de caracteristicile fizico-chimice și organismul asupra căruia acționează.

Pesticidele pot fi clasificate astfel:

I. Insecticide și bactericide.

1. Organice-clorurate: HCH, Linda Clordan, Heptaclor, Endosulfan (Thiodan);

2. Organo-fosforice: malation (Carbetox), dimetoat (Sinoratox), diclorvos (DDVP, Onevos), triclorfon (Onefon, Danex), diazinon (Diazinon), etion (Sintox), Paration, Diazol;

3. Carbamați: carbaril (Sevin), metomil (Lannate), carbofuran (Furadan), carbosulfan (Marshal);

4. Piretrine: deltametrin (Decis), permetrin (Ambush), cipermetrin (Ripcord, Cymbush), fenovalerat (Sumicidin), alfametrin (Fastac);

5. Diverse: polisulfura de bariu, fosfura de aluminiu, bromura de metil;

6. Biologice: *Bacillus thuringiensis* (Thuringin).

II. Fungicide.

1. Ditiocarbamați: zineb, propineb, ziram (Ziradin), maneb (Polyram), tiuram, mancozeb (Dithane M-45), metiram (Polyram combi);

2. Derivați carbamici și benzimidazoli: benomil (Benlate), carbendazim (Bavistin), tiofanat metil (Topsin);

3. Dicarboximide: captan (Captadin), folpet (Folpan), iprodione (Rovral), procimidon (Sumilex);
4. Heterociclice diverse: chinometionat (Morestan), fenarimol (Rubigan);
5. Triazoli: rusilazol (Punch), clorfenoxitriazol (Bayleton), propiconazol (Tilt);
6. Derivați benzenici și fenolici: dinocap (Karathane);
7. Diverse: pirazofos (Aftigan);
8. Amestecuri: Cuprafix (maneb + CuSO_4), Sandofan (oxadixil + oxiclорură de cupru), Ridomil (metalaxil + oxiclорură de cupru).

III. Erbicide.

1. Acizi fenoxialcan-carboxilici: 2,4-D sare DMA, 2,4-D sare TMA, 2,4-D sare de izopropilamină, MCPA, MCPB;
2. Compuși fenolici și toluidine: trifluralin (Treflan), benfluralin (Bălan);
3. Carbamați: trialat (Avadex), EPTC (EPTAM, Eradicane), butilat (Diizocab), cicloat (Ro-Neet 6 E);
4. Triazine și diazine: atrazin (Pitezin, Onezin), simazin (Gesatop, Simanex, Simadon), prometrin (Gesagard). Terbutrin (Igran, Terbutrex), metribuzin (Sencor), cianazin (Bladex);
5. Amide: alaclor (Lasso), propaclor (Ramrod), napropamid (Devrinol), metolaclor (Dual);
6. Diverse: dicamba (Banvel), bentazon (Basagran), fluazifopbutil (Fusilade), tricloracetat de sodiu (TCA), cicloxină (Focus), oxadiazon (Ronstar), giufosinat (Basta), glifosat (Roundup), paraquat (Gramoxone), diquat (Reglone); dimetenamid (Frontier) din familia cloracetamide, este utilizat în culturile de porumb;
7. Amestecuri: Icedin (2,4-D sare DMA + dicamba), Banvel (MCPA + dicamba).

Toxicitatea ridicată a unora din ele pot provoca intoxicații directe la plante și animale generatoare de modificări și dereglări de echilibre.

Efectele secundare generate îndeosebi de acțiunea lor biologică, poate distruge nu numai organismele țintă ci și unele utile (reducerea biodiversității).

Datorită persistenței îndelungate a unora din ele acestora li se oferă posibilitatea de a fi deplasate la distanțe mari mai ales prin circuitul apelor.

3.3.1.1. *Insecticide organoclorurate*

Acesta este un grup relativ mare de insecticide, cu structuri, proprietăți și utilizări foarte variate. În general, sunt compuși solizi, stabili, cu presiune scăzută de vapori, solubilitate foarte mică în apă și caracter puternic lipofil. Unii dintre ei sunt foarte persistenți în organisme și au metaboliți stabili și la fel de persistenți. Acțiunea lor insectidă este de contact și de ingestie, rar de respirație; ei sunt toxici ai sistemului nervos. Caracteristică este tendința insecticidelor organoclorurate (cu excepția metoxiclorului) de a se acumula în grăsimi.

Acești compuși pot fi grupați în trei grupe importante: grupa DDT-ului și analogilor lui, cea a insecticidelor ciclodienice clorurate (aldrin, dieldrin) și a hexaclor ciclohexanului (HCH).

DDT-ul (diclorodifenil-triclorețanul) este folosit ca insecticid pentru combaterea insectelor dăunătoare în igienă și agricultură.

Datorită solubilității sale scăzute în apă (< 1 mg/l) DDT-ul a fost condiționat sub formă de concentrate emulsionabile, care sunt soluții de DDT în lichide organice. Adăugate în apă formează o emulsie ce poate fi pulverizată pe culturi. Doza letală a DDT-ului depinde de specie: o concentrație de ~ 17 ppb ($\mu\text{g/l}$) în apă este suficientă pentru a omorî larvele de Țânțari; în schimb DL_{50} pentru șobolani este de 113-450 mg/kg, ceea ce este considerată o toxicitate moderată. În multe țări utilizarea DDT-ului a fost interzisă sau limitată.

Aldrinul, dieldrinul și heptaclorul sunt exemple de insecticide organoclorurate derivați ai hexaclorciclo-pentadienei, obținuți prin sinteza „dien”, de unde și denumirea de insecticide dienice.

Acești compuși sunt asemănători DDT-ului în ceea ce privește stabilitatea, caracterul lipofil și solubilitatea scăzută în apă, dar diferă din punct de vedere al modului lor de acțiune. Sunt foarte toxici pentru mamifere, DL_{50} fiind în general între 40-60 mg/kg.

Hexaclorciclohexanul (HCH) a fost comercializat ca amestec de izomeri, dar mai ales sub forma izomerului β , cunoscut ca γ -HCH sau lindan.

γ -HCH are proprietăți asemănătoare altor insecticide organoclorurate, dar este mai polar și mai solubil în apă (7mg/l).

Concentratele emulsionabile de HCH au fost utilizate pentru controlul dăunătorilor din agricultură și paraziților din zootehnie. A fost, de asemenea, utilizat pentru tratarea semințelor (de cereale, de exemplu). Toxicitatea sa este moderată pentru șobolani, doza letală fiind (DL_{50}) de 60-250 mg/kg.

3.3.1.2. *Insecticide organofosforice*

Compușii organofosforici au proprietăți neurotoxice datorită abilității lor de a inhiba enzima acetilcolinesteraza (AChE), care hidrolizează acetilcolina, mediatorul chimic natural implicat în transmiterea impulsurilor nervoase. Au fost produși pentru două scopuri principale - pentru a fi utilizați ca insecticide și ca agenți de luptă. Sunt esteri organici ai acidului fosforic.

Majoritatea insecticidelor organofosforice sunt lichide cu caracter lipofil și volatilitate mai ridicată; câteva sunt solide. În general, sunt mai puțin stabili ca insecticidele organoclorurate și sunt mai ușor degradați de agenți chimici sau biologici. Astfel, ei au timp de viață mici în diferitele compartimente ale mediului și riscurile pe care le prezintă sunt, în general, asociate unei intoxicații acute, de scurtă durată. Sunt mult mai polari și mai solubili în apă decât principalele tipuri de insecticide organoclorurate. Solubilitatea în apă prezintă variații mari, pentru unii dintre compuși fiind apreciabilă. Formele active ale unor insecticide organofosforice au o solubilitate în apă suficientă pentru a fi insecticide sistemice eficiente, atingând concentrații suficient de mari în vasele liberiene ale organismelor vegetale (floem) pentru a afecta insectele ce se hrănesc cu sevă.

Modul de condiționare a compușilor organofosforici este important în determinarea riscului pe care îl prezintă. Mulți sunt condiționați sub formă de concentrate emulsionabile pentru a fi pulverizate. Alții sunt incorporați în soluția de stropire a semințelor sau în formă granulară. Condiționarea sub formă de granule este recomandată pentru cei mai toxici compuși, deoarece în această formă sunt manipulate cu mai mare siguranță decât concentratele emulsionabile sau alte forme de condiționare. Insecticidul este înglobat în interiorul granulei, eliberarea sa realizându-se treptat, în timp.

În multe țări insecticidele organofosforice se mai aplică pe culturi prin pulverizare, sub formă de granule, în soluții de stropire a semințelor. Sunt folosite pentru controlul ectoparaziților în ferme și uneori pentru controlul paraziților interni. Alte utilizări includ controlul paraziților unor vertebrate: insecte vectori ai unor boli, lăcuste etc.

3.3.1.3. *Insecticide carbamice*

Acești compuși sunt derivați ai acidului carbamic care s-au dezvoltat mai recent decât insecticidele organoclorurate și organofosforice. Ca și insecticidele organofosforice, cele carbamice acționează ca inhibitori ai acetilcolinesterazei. Carbamații sunt deseori solizi, uneori

lichizi, iar solubilitatea lor în apă variază mult. Sunt ușor degradabili de agenții chimici și biologici și, de obicei, nu ridică probleme de persistență, riscul principal constând în toxicitatea lor pe termen scurt (acută). Unii dintre ei prezintă acțiune sistemică. Dintre insecticidele carbamice introduse în practică, un loc deosebit îl ocupă compusul 1-naftil-N-metilcarbamatul (cunoscut comercial sub nume diferite: sevin, carbaril). A fost introdus ca insecticid experimental în 1956 și proprietățile lui - în special toxicitatea mică pentru mamifere (DL_{50} 500-700 mg/kg) și aspectul favorabil al problemei reziduurilor - au contribuit la răspândirea rapidă și pe scară largă a utilizării sale în cele mai variate domenii.

Sevinul este, în primul rând, un insecticid de contact, având și acțiune de ingestie și respirație; remanența sa este mică. Este un inhibitor al colinesterazei, însă mecanismul de acțiune este diferit de al insecticidelor organofosforice, el necombinându-se chimic cu enzima; are și o oarecare acțiune sistemică.

Insecticidele carbamice sunt condiționate în moduri diferite, asemănător celor organofosforice, cele mai toxice fiind disponibile numai sub formă de granule. Sunt folosite pentru controlul insectelor în agricultură și horticultură, deși au și unele utilizări în controlul nematodelor și moluștelor.

Este important să se facă distincția între insecticidele carbamice și erbicidele carbamice. Acestea din urmă sunt active în special împotriva buruienilor anuale monocotiledonate, germinate. Se aplică de obicei pe sol, înainte de răsărire și au o remanență relativ mică. Acțiunea erbicidă a acestor produse este sistemică, absorbția fiind radiculară; nu au acțiune corozivă și au o toxicitate mică pentru mamifere (pentru mulți reprezentanți DL_{50} este de peste 1000 mg/kg). Reprezentanții importanți ai acestei clase sunt: fenil carbamatul de izopropil (ICP), m-clorfenil carbamatul de izopropil (CIPC) etc.

3.3.1.4. Piretroizi sintetici

Proprietățile insecticide ale anumitor plante au fost cunoscute din cele mai vechi timpuri. Dintre insecticidele vegetale, piretrul este cel mai întrebuintat. El se găsește în florile plantelor ierboase din genul *Chrysanthemum* (1-3% substanță activă). În tulpină, conținutul atinge numai 0,1% piretru. Piretrul conține de fapt patru componente cu acțiune insecticidă: doi esteri - ai acidului D-trans-crisantemic (acidul 2,2-dimetil-3-izobutilen-ciclopropan-1 carboxilic) și ai acidului D-trans-piretic (acidul 2-metil-2-carboxi-metil-3-izobutilen-ciclopropan-1-

carboxilic) și doi cetoli - piretrolon și cinerolon. Elucidarea structurii piretrului a stimulat cercetările în vederea sintetizării de produse cu structură chimică asemănătoare.

Piretroizii sintetici sunt esteri ai unui acid organic (de obicei acidul crisantemic) cu o bază organică.

Sunt, în general, mai stabili chimic și biochimic decât piretrinele naturale. Piretroizii sunt solide cu o solubilitate foarte mică în apă, care acționează ca neurotoxine într-un mod asemănător DDT-ului. Deși sunt mai stabili decât piretrinele, sunt ușor biodegradabile și au timpi mici de înjumătățire biologică. Totuși, ei se pot adsorbi pe particulele de sol și de sedimente, prezentând o persistență mai ridicată în aceste cazuri. Având solubilități scăzute în apă, ei nu prezintă proprietăți sistemice semnificative și nu sunt utilizați ca insecticide sistemice. Riscul pe care îl prezintă este legat în primul rând de toxicitatea pe termen scurt. Trebuie menționat însă faptul că sunt înalt selectivi între insecte, pe de o parte, și mamifere și păsări, pe de altă parte. Prezintă toxicitate pentru pești și nevertebrate.

Piretroizii sunt condiționați în special sub formă de concentrate emulsionabile ce sunt pulverizate pe culturi. Sânt utilizați pentru controlul unei game largi de insecte dăunătoare pentru culturile agricole și horticole și a altor insecte vectori ai unor boli (musca țețe).

3.3.1.5. *Erbicide pe bază de acizi fenoxi-alchil carboxilici clorurați*

Acizii fenoxi-alchil carboxilici clorurați cu acțiune erbicidă se pot împărți în următoarele grupe:

- acizi fenoxi-acetici: MCPA (acidul 2-metil-4-clor-fenoxi-acetic), 2,4-D (2,4-diclor-fenoxi-acetic), 2,4,5-T (acidul 2,4,5-triclor-fenoxi-acetic);
- acizi α -fenoxi-propionici: CMPP - acidul α -(2-metil-4-clor-fenoxi)-propionic, 2,4-DP-acidul α -(2,4-diclor-fenoxi)-propionic, 2,4,5-TP- acidul α - (2,4,5-triclor-fenoxi)-propionic;
- acizi γ -fenoxi-butirici: MCBP - acidul γ - (2 metil-4-clor-fenoxi)-butiric, 2,4-DB-acidul γ -(2,4-diclor-fenoxi) -butiric, 2,4,5-TB-acidul γ -(2,4,5 -triclor-fenoxi) –butiric.

Acizii fenoxi-alchil-carboxilici se disting prin proprietatea de a combate numai plantele dicotiledonate anuale și perene, lăsându-le neatinse pe cele monocotiledonate (până la o anumită doză), găsind astfel un câmp vast de aplicare în culturile de cereale și mai ales în păioase: orz, ovăz, grâu.

• Agenții cationici conțin o grupare polară anionică. Compușii din această clasă conțin o grupă de amoniu cuaternară, la capătul unei catene lungi și se numesc „săpunuri inverse” sau „agenți cation-activi”. Prezintă proprietăți dezinfectante deosebite, deoarece floculează proteinele (cu sarcină negativă) din bacterii.

• Agenții neionici conțin o grupare polară neionică, compusă din mai mulți atomi de oxigen eterici și o grupă -OH alcoolică marginală. Deoarece nu prezintă sarcină electrică, acțiunea detergentă a acestor compuși este independentă de pH-ul soluției sau de prezența altor ioni.

Acești compuși sintetici se folosesc în industria textilă și a pielăriei, precum și în sectorul casnic, ca agenți de curățire (detergenți), agenți de udare, emulgatori și dispersanți.

Principalele surse de intrare sunt deversările de ape reziduale, industriale și orășenești. Ei sunt, de asemenea utilizați în condiționarea pesticidelor și pentru dispersarea petelor de țitei de pe suprafața mărilor și oceanelor.

Căile de acțiune a erbicidelor asupra microflorei solului

Distrugerea parțială a faunei și florei solului este un fenomen prezent în mică măsură la erbicide, dar este mult mai activ în cazul insecticidelor toxice cl. I (Carbofuran, de exemplu). S-a constatat că acestea, aplicate la sol, distrug, pe lângă nematozi, un număr foarte mare de lumbricide, ca și numeroase alte specii utile. Insecticidele, chiar și mai puțin toxice, pot afecta entomofauna utilă și pot strica echilibrele generate de fenomenul de parazitism. În cultura grâului, prin combaterea cu insecticide a speciei *Eurigaster*, sunt distruse și buburzele, care sunt paraziți ai afidelor. Înmulțirea afidelor solicită un tratament aficid, mărindu-se, în felul acesta, încărcătura chimică din ecosistem, dar și costurile de producție.

La încărcături chimice mari sunt posibile reduceri semnificative ale microorganismelor solului cu efecte directe, atât asupra descompunerii materiei organice, cât și a proceselor de humificare. În asemenea situații, solurile își pierd repede însușirile de fertilizare, blocarea elementelor nutritive fiind evidentă. Modul cum acționează erbicidele asupra microflorei solului este prezentat în figura 3.2, iar criteriile de apreciere a efectului acestora asupra microflorei, în figura 3.3.

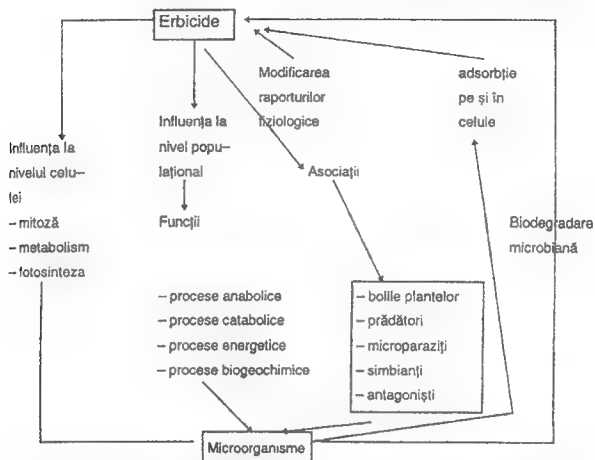


Figura 3.2. Căile de acțiune a erbicidelor asupra microflorei solului (după Maas și Pastemer, 1975)

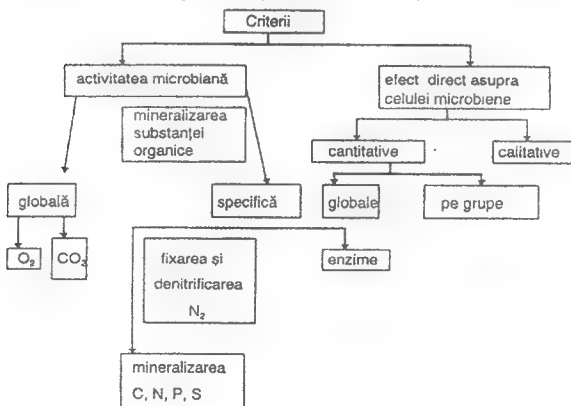


Figura 3.3. Criterii de apreciere a efectului erbicidelor asupra microflorei (după Grossbard E., 1971)

3.3.1.6. Clorofenoli

Policlorofenolii (PCP) sunt poluanți diverși ce pot fi găsiți în compartimentele mediului, mai ales în ecosistemele acvatice. Ei prezintă proprietăți acide, eliberând ioni de H^+ când se dizolvă în apă. Sunt solubili în apă, reactivi și au o persistență limitată. Au tendința de a interacționa între ei și a forma dioxine (PCDD).

Sursele importante de poluare sunt efluenții de la întreprinderile de hârtie și cartoane, unde se formează în urma acțiunii clorului (folosit ca agent de albire) asupra substanțelor fenolice prezente în masa lemnoasă.

Pentaclorofenolul este utilizat ca produs de conservare a lemnului și aceasta este o importantă sursă de poluare.

Produsele mai sus prezentate fac parte din poluanții organici persistenți (POP). În anul 2001, la Stockholm, sub egida ONU, s-a adoptat convenția referitoare la reducerea sau chiar eliminarea producției, folosirii și descărcării în mediu a 12 poluanți organici persistenți. Convenția a stipulat și condițiile care permit adăugarea pe această listă și a altor poluanți persistenți periculoși la nivel global.

Practic, poluanții organici persistenți POP sunt un grup de chimicale toxice, majoritatea sunt sintetice, dar pot fi și naturale, care afectează grav sănătatea umană și mediul din întreaga lume.

Grupul POP cuprinde un număr vast de substanțe care includ:

- *chimicale produse intenționat*, în mod curent sau doar o dată, în agricultură, controlul pestei, în manufactură sau procese industriale (DDT-ul pentru controlul țânțarilor ce transportă malaria, PCB-ul ce se folosesc în nenumărate aplicații industriale).

- *chimicale produse neintenționat*, ca de exemplu dioxine apărute ca produși secundari în urma proceselor industriale sau în urma proceselor de combustie a reziduiilor, în special cele medicale.

Dintre dioxine amintim: policlorodibenzodioxinele (PCDD), policlorodibenzofuranii (PCDF).

Există 210 compuși de PCDD și 135 de congneri ai PCDF.

3.3.2. Poluanți biogeni

Azotul

Este cel mai important element necesar nutriției plantelor și sporirii nivelului recoltelor prin aplicarea de îngrășăminte. Din totalul azotului existent 92-98% se află în compuși organici, restul fiind în compuși minerali. Formele minerale sunt reprezentate prin ioni NO_3^- , NO_2^- și

NH_4^+ (sau NH_3) din soluția solului sau din faza solidă, prin oxizii N_2O și NO din faza gazoasă și N_2 molecular din aerul solului.

Pentru nutriția plantelor interesează doar ionii NO_3^- și NH_4^+ ; NO_2^- se întâlnește doar ca urme și poate fi nociv, după unele afirmații, chiar în concentrații nu prea ridicate, iar oxizii N_2O și NO ce rezultă prin denitrificare microbiană sau pe alte căi, demonstrează un bilanț negativ al azotului din sol.

Forma amoniacală NH_4^+ se poate afla în soluția solului fie în forme schimbabile la particulele coloidale, fie ca NH_4^+ și molecule neutre NH_3 fixat neschimbabil între pachetele de aluminosilicați. Nu prezintă toxicitate. Prezența K^+ poate deranja procesul de fixare a NH_4^+ din cauza dimensiunilor lor ionice apropiate.

Azotul nitric se găsește ca săruri solubile [NH_4NO_3 și $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$] în soluția solului. Provine, în cea mai mare parte, din oxidarea biochimică a formei amoniacale. Are mobilitate mare în sol, fiind deplasat cu apele de infiltrație în orizonturile inferioare ale solului, de unde poate reveni la suprafață, în perioadele de uscăciune, cu apa ce se ridică prin capilaritate și se pierde în atmosferă prin evaporare.

Nitriții sunt singura formă a azotului care determină, în momentul levigării în apele subterane sau de suprafață, afectarea ecosistemului. Astfel, prin ingerarea de ape cu un conținut peste 0.1 mg/l NO_2^- , hemoglobina se transformă în medoxihemoglobină, nemaiaivând loc schimbul de oxigen.

Celelalte elemente biogene, respectiv fosforul (ortofosfați) etc. au, de asemenea, în cantități mari, efecte negative asupra ecosistemelor acvatice (procesul de eutrofizare).

3.3.3. Metale grele

Metalele grele sunt elemente chimice existente în natură și care realizează un circuit biologic complet, adică sol-plantă-animal-om, fiind prezente în organisme vii sau în sol în concentrații foarte mici. Din punct de vedere al compoziției chimice, aceste metale nu depășesc în medie 0,1% din sistemul analizat (Turcsanyi, 1992 și Berthelsen, 1995).

Cobaltul se găsește în natură sub formă de smaltină (CoAs_2), sulfoarseniură (CoAsS) etc. Concentrația de cobalt din sol este în general dependentă de natura rocilor de bază. Este mai abundent în rocile bazale decât în cele de granit, conținutul fiind în general de 8 ppm (Constantinescu, 1986).

Cobaltul intră în componența unui număr mare de minerale, de regulă în asociație cu nichelul, aceste două elemente fiind înrudite geochimic.

Cobaltul se găsește în sol asociat cu constituenți minerali și organici ai fazei solide, reprezentând o fracțiune destul de mică din soluția solului. Cobaltul intră în structura mineralelor feromagneziene prezente în fracțiunile mai grosiere ale solului, nisip și praf, dar datorită instabilității acestor minerale rămâne numai în solurile libere. În cantități excesive cobaltul este foarte toxic pentru plante și moderat toxic pentru animale și oameni.

Ca surse de poluare cu cobalt se pot enumera industriile în care el este folosit ca materie primă: termoelementele, catalizatori; coloranți organici, acoperiri de suprafețe metalice, aliaje (oțeluri de tăiere rapidă, oțeluri dure, metalo-ceramice, aliaje cu proprietăți magnetice); sursă de radiații; din aplicări foliare masive a sărurilor de cobalt și tratarea semințelor cu doze mari de cobalt.

Cobaltul, ca și alte metale grele, are afinitate mare pentru materia organică, formând complecși cu diferite tipuri de liganzi, combinații cu importanță pentru nutriția plantelor. Cobaltul se situează în următoarea serie în ordinea stabilității: $Mn < Fe < Co < Ni < Cu < Zn$. În cantități excesive cobaltul este toxic pentru plante și moderat toxic pentru animale și oameni. În condițiile aplicării sărurilor de cobalt și la tratarea semințelor cu doze mari de cobalt, în general efectele sunt indirecte, manifestându-se prin reducerea absorbției Fe și Mn, ceea ce poate favoriza cloroza ferică sau deficiența de Mn.

Cuprul este un metal greu, având 9 izotopi artificiali radioactivi. Se găsește în sol sub formă de sulfuri simple, calcosina (Cu_2S) și covelina (CuS), precum și o mare varietate de structuri complexe dintre care calcopirita ($CuFeS_2$) cu un conținut de aproximativ 34% Cu, reprezintă principalul constituent al mineralelor de cupru (Dănilă, 1982). Cuprul din rocile magmatice poate substitui din silicații feromagnezieni ioni de calciu, magneziu și fier, cu raze ionice apropiate sau poate fi sorbit sub formă ionică sau de săruri la suprafața silicaților (Kayser, 1999).

În principalele tipuri de soluri din România, concentrația Cu total variază între 3,4-42 ppm. Concentrațiile de Cu nativ, potențial toxice, sunt rare pe suprafața Terrei și cu totul întâmplătoare în solurile agricole. Ele au apărut în ultimul timp ca rezultat al chimizării sistematice sau sunt datorate minelor de exploatare și industriilor de prelucrare a minereurilor de Cu.

Pe solurile agricole, toxicitatea Cu este determinată de activitățile umane, acumulările mari fiind rezultatul tratamentului repetat cu zeamă bordeleză, cu diferite fungicide care conțin Cu, sau aplicării îngrășămintelor pe bază de Cu timp îndelungat.

Toxicitatea mai poate apărea și în condițiile folosirii sistematice a unor ape uzate sau reziduale organice, îmbogățite în Cu care pot depăși nivelul critic superior (Gergen, 1979).

Toxicitatea Cu poate fi corectată prin creșterea pH-ului, care favorizează insolubilizarea Cu și prin aplicarea unor doze mari de gunoi de grajd care favorizează formarea complexilor insolubili (Mihaiu, 2001).

Ca surse de poluare cu Cu se pot enumera industriile în care este folosit ca materie primă: electrotehnică (cabluri, conducte, placare, catalizatori), coloranți, fungicide și insecticide, tablă (aparate și instalații industriale, cazane, radiatoare, instrumente de precizie, ustensile de laborator).

Manganul este un element în stare metalică reprezentând după fier cel mai abundent metal din scoarța terestră, conținutul mediu de mangan fiind estimat la 950 ppm. Este un element litofil din punct de vedere geochemic având pondere importantă în structura mineralelor silicate (Șontea, 1981). Manganul se întâlnește des, în cantități mici, în structura diferiților silicați primari și îndeosebi în structura silicaților feromagnezieni ușor alterabili, unde Mn^{2+} înlocuiește parțial Mg^{2+} și Fe^{2+} în coordonarea octaedrică.

Conținutul de Mn total în orizontul superior al principalelor tipuri de soluri din țara noastră, utilizate ca terenuri agricole, variază în limite largi, de la 175-1820 ppm, ca urmare a diferențelor mari dintre solurile cu aspectul condițiilor de pedogeneză.

Toxicitatea Mn se manifestă în general pe soluri cu valori de pH < 5,5, concentrația ridicată de ioni de hidrogen favorizând predominarea Mn^{2+} , accesibil pentru plante. La valori ale pH-ului peste 6, apariția unor cantități de Mn cu potențial toxic, este puțin probabilă, exceptând solurile slab drenate și cu fenomene de compactare puternică, unde condițiile reducătoare favorizează ionul Mn^{2+} (Brighigna, 1997).

Potențialul toxic al Mn pentru plante se poate asocia cu următoarele cauze: aplicarea sistematică a unor îngrășăminte acidifiante pe soluri cu capacitate de tamponare redusă; excesul de umiditate pe solurile acide slab drenate, unde se creează condiții de reducere; aplicarea unor surse de materie organică nefermentată sau slab fermentată pe soluri

acide și mai ales pe cele care au condiții suficiente de aeratie prin intensificarea procesului de reducere.

Molibdenul este un element în stare metalică, fiind prezent în cantități mici în majoritatea rocilor din scoarța terestră. În litosferă conținutul mediu este estimat la aprox. 3 ppm (Slobodan, 1991). Conținutul de molibden în rocile sedimentare este foarte variat și este determinat de proporția în care intră în mineralele primare și constituenții secundari care conțin molibden. Se găsește sub formă de diferiți compuși proveniți din materialul parental sau formați prin procesele de pedogeneză. Acești compuși includ minerale primare și secundare (minerale argiloase) produși de reacția ionului molibdat cu oxizii hidratați de fier, aluminiu sau mangan.

Pericolul de toxicitate de molibden poate să apară în cazuri de: amendare calcică (prin creșterea pH-ului care intensifică absorbția molibdenului de către plante), umiditatea solului (molibdenoza este asociată cu soluri slab drenate), amendarea cu fosfor (ionul PO_4^{3-} stimulează absorbția acestui metal greu), fertilizarea cu Mo a solurilor acide (duce la acumulări de Mo în plante), contaminare a plantelor cu emisii industriale care conțin Mo (Mihaiu, 2001).

Pentru interpretarea conținutului de Mo accesibil în sol se ia în considerare *indicele de Mo* (cunoscut sub denumirea de „cifra de Mo”) definit ca suma dintre pH-ul salin și conținutul de Mo extractibil în acid oxalic oxalat de amoniu la pH-ul 3,3 și multiplicat cu 10.

$$1\text{Mo} = \text{pH}_{\text{KCl}} + (10 \cdot \text{Mo extractibil, ppm}).$$

În funcție de valoarea acestui indice se poate aprecia probabilitatea de reacție a plantelor la fertilizarea cu Mo: la valori ale indicelui de Mo sub 6,2 plantele reacționează la aplicarea Mo; la valori cuprinse între 6,2-8,2 reacția plantelor la fertilizare este sporadică, variind în funcție de specii și alți factori; la valori ale indicelui de Mo peste 8,3 plantele nu reacționează. În ultimii ani, la interpretarea valorii indicelui de Mo se ține cont, pe lângă pH de conținutul de Fe și tipul de sol.

Zincul are rol esențial în nutriția plantelor, fiind implicat în metabolismul proteic, sinteza acizilor, vitaminelor etc. Din punct de vedere geochimic este predominant calcofil, având afinitate mare pentru sulf, dar în scoarța de alterare se comportă ca un litofil.

Zincul poate fi încorporat în oxizi hidratați de fier și mangan care pot forma pelicule la suprafața mineralelor argiloase. Ocluderea în masa anumitor tipuri de minerale a metalelor grele inițial absorbite sau precipitate la suprafața acestora se poate datora fie datorită creșterii volumului precipitatului, fie procesului de difuziune în stare solidă.

Fenomenul de ocludere este considerat unul dintre mecanismele importante de imobilizare a metalelor grele în sol (Kayser, 1999 și Kastori, 1997).

În raport cu celelalte metale grele, zincul este mai puțin fitotoxic, el situându-se în următoarea ordine în ceea ce privește toxicitatea: $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Mn}$. Toxicitatea de Zn este rar întâlnită pe solurile nemodificate prin activitatea umană. Totuși acest fenomen poate apare în următoarele situații: în arealele cu anomalii geochimice; în jurul zăcămintelor de exploatare a materialelor neferoase și a întreprinderilor de prelucrare și depozitare a sterilului rezultat; pe terenurile unde s-au aplicat doze mari și repetate de îngrășăminte cu Zn, reziduuri menajere sau industriale bogate în Zn; în condițiile folosirii sistematice a pesticidelor pe bază de zinc. Toxicitatea de zinc a fost semnalată mai ales pe solurile cu reacție acidă în care este favorizată accesibilitatea Zn.

Pentru aprecierea probabilității de manifestare a carențelor de zinc la plante s-a propus „indicele de carență de zinc” (ICZn) care reprezintă valoarea raportului dintre conținutul de Zn accesibil în sol, corectat ca un factor de reacție și conținutul de fosfor accesibil în sol.

$$\text{ICZn} = \frac{\text{Zn}_{\text{TL}} \cdot (\text{FR}) \cdot 100}{P_{\text{AL}}}$$

unde:

Zn_{TL} – conținutul de zinc accesibil în sol, în ppm (pH=8,6);

P_{AL} – conținutul de P accesibil în sol, în ppm (pH=3,7);

FR – factor de reacție, care se calculează folosind următoarele

relații:

- pentru solurile cu $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ sub 8,0 cu formula: $\text{FR} = 1,3 \text{ pH} - 0,11 \text{ pH}^2 - 2,82$
- pentru solurile cu $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ peste 8,0 cu formula: $\text{FR} = (1,3 \text{ pH} - 0,11 \text{ pH}^2 - 2,82) + [(\text{pH} - 8,0)(0,05 \text{ pH})]$

Semnificația valorilor indicelui de carență de zinc este dată în tabelul 3.11.

Tabelul 3.11
Limitele de apreciere a probabilității de carență de zinc

Probabilitatea carenței de Zn	Mare	Apreciabilă	Mijlocie	Mică	Foarte mică
ICZn	<1,7	1,7-3,4	3,4-5,1	5,1-6,8	>6,8

Conținuturile ridicate de Zn în sol pot determina acumulări excesive de Zn în plante, cu diferite efecte negative asupra absorbției și utilizării altor elemente de nutriție.

Nivelul critic al zincului accesibil în sol la care se manifestă toxicitatea, este diferit în raport cu însușirile solului, care determină accesibilitatea zincului și cu toleranța plantelor la exces.

Fierul este cel mai răspândit metal în natură, 4,7% în scoarța pământului. Cauza principală a acumulării de fier în sol este oxidarea, iar factorii care influențează migrarea solului sunt legați de prezența sau absența oxigenului și bioxidului de carbon (Kerek, 1979).

Cazurile de toxicitate la Fe sunt singulare și rar întâlnite, datorându-se depozitării incorecte a deșeurilor de fier.

Conținutul de metale grele din sol nu poate depăși anumite limite stabilite la nivel de țară sau grup de țări. Astfel, față de Uniunea Europeană valorile acceptate în România sunt ușor mai mari pentru cadmiu și mercur și în limita celor din comunitate pentru celelalte elemente.

Valorile limită admise pentru unele elemente din sol sunt de obicei reglementate la nivel național sau zonal și se simte lipsa unei reglementări la scară mai mare, continental sau global pentru a evita unele interpretări, intenționat sau nu, a depășirilor accidentale ce pot apărea și pot afecta țările vecine.

Metalele din sol pot fi legate puternic, adică complexate și slab legate. Suma tuturor formelor formează metalul total, iar cel legat slab, forma disponibilă. Raportul acestor forme din sol depinde de natura solului, pH-ul solului dar și de prezența materiei humice.

3.4. Evaluarea poluării solului

În ultimii ani nivelul de poluare a solului a înregistrat un progres evident, ca urmare Ministerul Apelor Pădurilor și Protecției Mediului a elaborat ordinul 756/1997 pentru urme de elemente chimice existente în sol. Aceste elemente sunt grupate în trei categorii și anume:

- compuși anorganici, hidrocarburi aromatice, poliaromatice, hidrocarburi din petrol;
- compuși organici organoclorurați;
- pesticidele organoclorurate și triazinice.

Pentru fiecare din aceste categorii de substanțe sunt prezentate în tabelele următoare valorile normale, pragurile de alertă și pragurile de intervenție pe tipul de folosință a solului, respectiv sensibile și mai puțin sensibile.

Tabelul 3.12

**Valori de referință pentru urme de elemente chimice din sol
(compuși anorganici-mg/kg s.u.)**

Urme de element	Valori normale	Praguri de alertă / Tipuri de folosință		Praguri de intervenție tipuri de folosințe	
		Sensibile	Mai puțin sensibile	Sensibile	Mai puțin sensibile
I. METALE					
Antimoniu (Sb)	5	12.5	20	20	40
Argint (Ag)	2	10	20	20	40
Arsen (As)	5	15	25	25	50
Bariu (Ba)	200	400	1000	625	2000
Beriliu (Be)	1	2	7.5	5	15
Bor solubil (B)	1	2	5	3	10
Cadmiu (Cd)	1	3	5	5	10
Cobalt (Co)	15	30	100	50	250
Crom (Cr):					
Crom total	30	100	300	300	600
Crom hexavalent	1	4	10	10	20
Cupru (Cu)	20	100	250	200	500
Mangan (Mn)	900	1500	2000	2500	4000
Mercur (Hg)	0.1	1	4	2	10
Molibden (Mo)	2	5	15	10	40
Nichel (Ni)	20	75	200	150	500
Plumb (Pb)	20	50	250	100	1000
Seleniu (Se)	1	3	10	5	20
Staniu (Sn)	20	35	100	50	300
Taliu (Tl)	0.1	0.5	2	2	5
Vanadiu (V)	50	100	200	200	400
Zinc (Zn)	100	300	700	600	1500
II. ALTE ELEMENTE:					
Cianuri	<1	5	10	10	20

(libere)					
Cianuri (complexe)	<5	100	200	250	500
Sulfocianati	<0.1	10	20	20	40
Flour (F)	-	150	500	300	1000
Brom (Br)	-	50	100	100	300
Sulf (elementar)	-	400	5000	1000	20000
Sulfuri	-	200	400	1000	2000
Sulfati	-	2000	5000	10000	50000

Tabelul 3.13

**Valori de referință pentru urme de elemente chimice din sol
(hidrocarburi aromatice, poliaromatice, hidrocarburi din petrol-
mg/kg s.u.)**

Urme de poluant	Valori normale	Praguri de alertă / Tipuri de folosință		Praguri de intervenție tipuri de folosințe	
		Sensibile	Mai puțin sensibile	Sensibile	Mai puțin sensibile
I. HIDROCARBURI AROMATICE MONONUCLEARE:					
Benzen	<0.01	0.25	1.5	0.5	2
Etilbenzen	<0.05	5	10	10	50
Toluen	<0.05	15	30	30	100
Xilen	<0.05	7.5	15	15	25
II. HIDROXILBENZENI:					
Fenol	<0.02	5	10	10	40
Catecol	<0.02	5	10	10	20
Resorcină	<0.02	2.5	5	5	10
Hidrochinonă	<0.02	2.5	5	5	10
Cresol	<0.02	2.5	5	5	10
Total hidrocarburi aromatice (HA)	<0.02	25	50	50	10
III. HIDROCARBURI AROMATICE POLINUCLEARE (HAP)					
Antracen	<0.05	5	10	10	100

Benzoantracen	<0.02	2	5	5	50
Benzofluoraten	<0.02	2	5	5	50
Benzoperilen	<0.02	5	10	10	100
Benzopiren	<0.02	2	5	5	10
Chrisen	<0.02	2	5	5	50
Fluoranten	<0.02	5	10	5	100
Indeno (1,2,3)	<0.02	2	5	10	50
Naftalină	<0.02	2	5	5	50
Fenantren	<0.02	2	5	5	50
Piren	<0.05	5	10	10	100
Total HAP:	<0.01	7.5	25	15	150
IV. HIDROCARBURI DIN PETROL:					
Total hidrocarburi din petrol	<100	200	1000	500	2000

Tabelul 3.14

Valori de referință pentru urme de elemente chimice din sol (compusi organici și organoclorurați- mg/kg s.u.)

Urme de element	Valori normale	Praguri de alertă / Tipuri de folosință		Praguri de intervenție tipuri de folosințe	
		Sensibile	Mai puțin sensibile	Sensibile	Mai puțin sensibile
I. CLORBENZENI, CLORFENOLI:					
Totali clobenzeni	<0.1	5	10	10	30
Totali clorfenoli	<0.02	2.5	5	5	10
II.BIFENIL POLICLORURATI					
PCB28	<0.0001	5	0.01	0.01	0.05
PCB52	<0.0001	2.5	0.01	0.01	0.05
PCB101	<0.0004	0.002	0.04	0.04	0.20
PCB118	<0.0004	0.002	0.04	0.04	0.20
PCB138	<0.0004	0.01	0.04	0.04	0.20
PCB153	<0.0004	0.01	0.04	0.04	0.20

PCB180	<0.0004	0.25	1	0.04	0.20
Total bifenili policlorurați	<0.01	0.25	1	1	5
III.POLICLORDIBENZENE (PCDD), POLICLORDIBENZFURANI (PCDF):					
Total PCDD	<0.0001	0.0001	0.0001	0.001	0.001
Total PCDF	<0.0001	0.0001	0.0001	0.001	0.001

Tabelul 3.15

Valori de referință pentru urme de elemente chimice din sol (pesticide organoclorurate și triazinice- mg/kg s.u.)

Urme de element	Valori normale	Praguri de alertă / Tipuri de folosință		Praguri de intervenție tipuri de folosințe	
		Sensibile	Mai puțin sensibile	Sensibile	Mai puțin sensibile
I. PESTICIDE ORGANOCLOPURATE:					
DDT	<0.15	0.5	1.5	1	4
DDT	<0.05	0.25	0.75	0.5	2
DDE	<0.05	0.25	0.75	0.5	2
DDD	<0.05	0.25	0.75	0.5	2
HDH	<0.005	0.25	0.75	0.2	2
α-HCH	<0.002	0.1	0.3	0.1	0.8
β-HCH	<0.001	0.05	0.15	0.05	0.4
γ-HCH	<0.001	0.02	0.05	0.1	0.2
δ-HCH	<0.2	0.05	0.15	0.1	0.4
Total pesticide organoclorurate	<0.2	1	2	2	5.0
II.TRIAZINICE					
Total triazină	<0.1	1	2	2	5.0

Analizarea probelor de sol se efectuează în laboratoare autorizate după metodele standard sau agreate la nivel internațional. Din punct de vedere al evaluării poluării solului deosebir:

- *indicatori direcți* (substanțele chimice poluante ajunse în sol și care au acțiune nocivă asupra sănătății omului și animalelor);

- *indicatori indirecți*. Aceștia se stabilesc prin metode organoleptice, chimice, biologice;

Din punct de vedere organoleptic solurile poluate prezintă o structură mai omogenă culoare mai închisă, mirosuri particulare neplăcute, conferite de produșii de descompunere.

Din punct de vedere chimic, substanțele poluante conduc la modificarea compoziției reflectată în pH și în raportul dintre elementele componente. De exemplu raportul dintre azotul organic teluric și azotul organic total, reprezintă indicele lui Hlebnikov sau cifra sanitară. Cu cât acest raport este mai aproape de unitate se apreciază că solul este mai puțin poluat (Tabelul 3.16)

Tabelul 3.16

**Caracterizarea solurilor după cifra sanitară
(după Teușdea V.)**

Indicele lui Hlebnikov (sau cifra sanitară)	Semifacție
0.95	Nepoluat
0.85-0.95	Slab poluat
0.70-0.85	Mediu poluat
<0.70	Puternic poluat



REGLEMENTĂRI PRIVIND EVALUAREA POLUĂRII MEDIULUI

Legea Protecției Mediului
LEGEA nr. 137 din 29 decembrie 1995

EMITENT: PARLAMENTUL

PUBLICATĂ ÎN: MONITORUL OFICIAL NR. 304 din 30 dec 1995

Parlamentul României adopta prezenta lege.

CAP. 1 - Principii și dispoziții generale

CAP. 2 - Reglementarea activităților economice și sociale cu impact asupra mediului

CAP. 3 - Protecția resurselor naturale și conservarea biodiversității

CAP. 1 - Principii și dispoziții generale

ART. 1

Obiectul prezentei legi îl constituie reglementarea protecției mediului, obiectiv de interes public major, pe baza principiilor și elementelor strategice care conduc la dezvoltarea durabilă a societății.

ART. 2

Formularea definițiilor din această lege este cuprinsă în anexa nr. I, care face parte integrantă din prezenta lege.

ART. 3

Principiile și elementele strategice ce stau la baza prezentei legi, în scopul asigurării unei dezvoltări durabile, sunt:

- a) principiul precauției în luarea deciziei;
- b) principiul prevenirii riscurilor ecologice și a producerii daunelor;
- c) principiul conservării biodiversității și a ecosistemelor specifice cadrului biogeografic natural;
- d) principiul „poluatorul plătește”;
- e) înlăturarea cu prioritate a poluanților care periclitizează nemijlocit și grav sănătatea oamenilor;
- f) crearea sistemului național de monitorizare integrată a mediului;

h) menținerea, ameliorarea calității mediului și reconstrucția zonelor deteriorate;

i) crearea unui cadru de participare a organizațiilor neguvernamentale și a populației la elaborarea și aplicarea deciziilor;

j) dezvoltarea colaborării internaționale pentru asigurarea calității mediului.

ART. 4

Modalitățile de implementare a principiilor și elementelor strategice sunt:

a) adoptarea politicilor de mediu, armonizate cu programele de dezvoltare;

b) obligativitatea procedurii de evaluare a impactului asupra mediului în faza inițială a proiectelor, programelor sau activităților;

c) corelarea planificării de mediu cu cea de amenajare a teritoriului și de urbanism;

d) introducerea pârghiilor economice stimulative sau coercitive;

e) rezolvarea, pe niveluri de competență, a problemelor de mediu, în funcție de amploarea acestora;

f) elaborarea de norme și standarde, armonizarea acestora cu reglementările internaționale și introducerea programelor pentru conformare;

g) promovarea cercetării fundamentale și aplicative în domeniul protecției mediului;

h) instruirea și educarea populației, precum și participarea organizațiilor neguvernamentale la elaborarea și aplicarea deciziilor.

ART. 5

Statul recunoaște tuturor persoanelor dreptul la un mediu sănătos, garantând în acest scop:

a) accesul la informațiile privind calitatea mediului;

b) dreptul de a se asocia în organizații de apărare a calității mediului;

c) dreptul de consultare în vederea luării deciziilor privind dezvoltarea politicilor, legislației și a normelor de mediu, eliberarea acordurilor și a autorizațiilor de mediu, inclusiv pentru planurile de amenajare a teritoriului și de urbanism;

d) dreptul de a se adresa, direct sau prin intermediul unor asociații, autorităților administrative sau judecătorești în vederea prevenirii sau în cazul producerii unui prejudiciu direct sau indirect;

e) dreptul la despăgubire pentru prejudiciul suferit.

ART. 6

Protecția mediului constituie o obligație a autorităților administrației publice centrale și locale, precum și a tuturor persoanelor fizice și juridice.

ART. 7

Responsabilitatea privind protecția mediului revine autorităților centrale pentru protecția mediului și agențiilor sale teritoriale.

CAP. 2 - Reglementarea activităților economice și sociale cu impact asupra mediului

Secțiunea 1 - Procedura de autorizare

ART. 8

Autoritățile pentru protecția mediului conduc procedura de autorizare și emit acorduri și autorizații de mediu în conformitate cu art. 11.

Cererea de acord de mediu este obligatorie pentru investiții noi, modificarea celor existente și pentru activitățile prevăzute în anexa nr. II la prezenta lege.

Cererea de autorizație este obligatorie la punerea în funcțiune a obiectivelor noi care au acord de mediu și, în termen de un an de la intrarea în vigoare a prezentei legi, pentru activitățile existente.

Activitățile care nu implică lucrări de construcții-montaj necesită numai autorizație de mediu, cu excepția celor prevăzute la pct. 8 lit. g) și i) din anexa nr. II la prezenta lege.

Acordul și/sau autorizația de mediu se eliberează după obținerea tuturor celorlalte avize necesare, potrivit legii.

ART. 9

Autoritatea centrală pentru protecția mediului elaborează procedura specifică de autorizare pentru activitățile economice și sociale, modelul-cadru de întocmire a raportului privind studiul de impact asupra mediului și nivelul competent să elibereze acordul și/sau, după caz, autorizația de mediu, în termen de 60 de zile de la intrarea în vigoare a prezentei legi.

Valabilitatea acordului și a autorizației de mediu este de maximum 5 ani.

Acordul sau autorizația de mediu nu se emite în cazul în care nici o variantă de proiect sau program pentru conformare nu prevede eliminarea efectelor negative asupra mediului, raportate la standardele și la reglementările în vigoare.

ART. 10

Acordul sau autorizația de mediu poate fi revizuită, dacă apar elemente noi, necunoscute la data emiterii, și în cazul reînnoirii acestora,

când se poate cere și refacerea raportului privind studiul de impact asupra mediului.

Acordul sau autorizația de mediu se suspendă pentru neconformare cu prevederile precizate în acestea, după o somație prealabilă, cu termen, și se menține până la eliminarea cauzelor care au determinat suspendarea, dar nu mai mult de 6 luni.

Autoritățile pentru protecția mediului dispun, după expirarea termenului de suspendare, oprirea execuției proiectului sau încetarea activității.

Pentru activitățile existente care nu întrunesc condițiile de autorizare, autoritatea pentru protecția mediului dispune efectuarea bilanțului de mediu și stabilește programul pentru conformare de comun acord cu titularul. După expirarea fiecărui termen acordat, în caz de neconformare, autoritatea competentă pentru protecția mediului dispune încetarea activității respective. Dispoziția de încetare este executorie.

Litigiile generate de eliberarea, revizuirea sau suspendarea acordului sau a autorizației de mediu se soluționează potrivit Legii contenciosului administrativ.

ART. 11

Procedura de evaluare a impactului asupra mediului constă din fazele: preliminară, propriu-zisă și cea de analiză și validare.

Autoritatea pentru protecția mediului organizează și decide aplicarea fazelor procedurii, după cum urmează:

a) cererea, însoțită de descrierea proiectului, adresată în scris autorității pentru protecția mediului de către titularul proiectului sau al activității;

b) încadrarea acțiunii propuse în tipurile de activități care se supun sau nu studiului de impact asupra mediului; dacă sunt necesare informații suplimentare, se poate cere titularului un studiu preliminar;

c) analiza scopului acțiunii propuse, cu participarea autorității pentru protecția mediului, a titularului, a unor experți și reprezentanți ai administrației publice locale, care pot fi afectați de modificările de mediu generate de punerea în aplicare a acesteia;

d) întocmirea de către autoritatea pentru protecția mediului a îndrumarului cu problemele rezultate pe baza analizei conform lit. c) și care trebuie urmărite în raportul privind studiul de impact asupra mediului; comunicarea acestuia către titular, o dată cu lista celorlalte avize necesar a fi obținute;

e) prezentarea, de către titularul proiectului sau al activității, a raportului privind studiul de impact asupra mediului, ținând seama de toate

alternativele, inclusiv de cea de renunțare la acțiunea propusă;

f) analiza preliminară a raportului de către autoritatea pentru protecția mediului și acceptarea sau dispunerea motivată a refacerii acestuia;

g) aducerea la cunoștința și dezbateră publică a raportului; consemnarea observațiilor și al concluziilor rezultate;

h) decizia finală a autorității pentru protecția mediului, făcută publică și motivată pe baza celor constatate la lit. f) și g);

i) eliberarea sau respingerea motivată a acordului sau a autorizației în maximum 30 de zile de la decizia finală.

ART. 12

Procedura de autorizare este publică. Mediatizarea proiectelor și activităților pentru care se cere acord sau autorizație și a studiilor de impact, precum și dezbateră publică se asigură de către autoritatea pentru protecția mediului.

Studiile de impact se realizează prin unități specializate, persoane fizice sau juridice atestate, cheltuielile fiind suportate de titularul proiectului sau al activității și atunci când i se cere refacerea sau reluarea studiului.

Răspunderea pentru realitatea informațiilor furnizate privind acțiunea propusă revine titularului, iar pentru corectitudinea raportului studiului de impact, executantului acestuia.

ART. 13

Autoritățile pentru protecția mediului încasează sumele provenite din taxele pentru emiterea acordurilor și autorizațiilor de mediu.

Cuantumul taxelor se stabilește la propunerea autorității centrale pentru protecția mediului, prin hotărâre a Guvernului.

ART. 14

La schimbarea destinației sau a proprietarului investiției, precum și la încetarea activităților generatoare de impact asupra mediului este obligatorie asigurarea efectuării bilanțului de mediu de către fostul proprietar, în scopul stabilirii obligațiilor privind refacerea calității mediului în zona de impact a activității respective.

Autoritatea competentă pentru protecția mediului revizuieste bilanțul de mediu, stabilește programul pentru conformare, iar fostul proprietar negociază cu noul proprietar asumarea unor obligații anterioare și compensațiile de care va beneficia prin aplicarea măsurilor de protecție și reconstrucție ecologică.

Secțiunea a 2-a - Regimul substanțelor și deșeurilor periculoase, precum și al altor deșeuri**ART. 15**

Activitățile supuse unui regim special de gestionare și gospodărire privesc fabricarea, comercializarea și utilizarea substanțelor periculoase și transportul, tranzitul, depozitarea temporară sau definitivă, distrugerea, manipularea, precum și importul și exportul de substanțe și deșeuri periculoase.

ART. 16

Importul în România de deșeuri de orice natură, în stare brută sau prelucrată, este interzis, cu excepția anumitor categorii de deșeuri ce constituie resurse secundare de materii prime utile, în conformitate cu reglementările dispuse prin acte normative propuse de autoritatea centrală pentru protecția mediului și aprobate de Guvern.

Tranzitul și exportul de deșeuri de orice natură se pot realiza în conformitate cu acordurile și convențiile la care România este parte.

ART. 17

Activitățile prevăzute la art. 15 și 16 sunt permise numai în baza acordului și/sau autorizației de mediu.

ART. 18

Autoritatea centrală și agențiile pentru protecția mediului, după caz, supraveghează și controlează respectarea reglementărilor privind substanțele și deșeurile periculoase.

ART. 19

Autoritățile administrației publice locale sunt obligate să ia măsuri de prevenire și limitare a impactului asupra mediului al substanțelor și deșeurilor de orice natură și să anunțe autoritățile teritoriale pentru mediu despre orice activitate neconformă cu reglementările legale.

ART. 20

Autoritățile vamale controlează și răspund de aplicarea prevederilor art. 17 referitoare la intrarea și ieșirea substanțelor și deșeurilor periculoase din țară, pe baza reglementărilor autorității centrale pentru protecția mediului.

ART. 21

Persoanele fizice și juridice au următoarele obligații în domeniu:

a) să țină evidență strictă - cantitate, caracteristici, mijloace de asigurare - a substanțelor și deșeurilor periculoase, inclusiv recipientii și ambalajele acestora care intră în sfera lor de activitate și să furnizeze lunar autorităților competente pentru protecția mediului datele necesare;

b) să ceară acordul și/sau autorizația de mediu și să aplice

reglementările legale privind substanțele și deșeurile periculoase;

c) să asigure, prin sisteme proprii, supravegherea mediului, pe baza prevederilor din autorizație, pentru identificarea și prevenirea riscurilor, să țină evidența rezultatelor și să anunțe iminența sau producerea unor eliminări neprevăzute sau a accidentelor, autorităților competente pentru protecția mediului și de apărare împotriva dezastrelor.

ART. 22

Autoritatea centrală pentru protecția mediului elaborează, în termen de 90 de zile de la intrarea în vigoare a prezentei legi, reglementările privind:

a) amplasarea, amenajarea și supravegherea diferitelor tipuri de depozite;

b) colectarea, prelucrarea, tratarea, neutralizarea deșeurilor, precum și reciclarea celor re folosibile;

c) transportul deșeurilor;

d) refacerea cadrului natural al zonelor deteriorate;

e) instalațiile pentru incinerarea deșeurilor industriale, menajere, agricole și altele;

f) instalațiile de epurare a apelor uzate și a nămolurilor;

g) folosirea nămolurilor, a apelor uzate, a deșeurilor industriale, menajere și a celor rezultate din incinerare;

h) procedura de autorizare pentru amplasarea și amenajarea depozitelor, transportul, incinerarea, prelucrarea și utilizarea deșeurilor de orice fel;

i) importul, exportul și tranzitul de deșeuri și substanțe periculoase.

ART. 23

Controlul gospodăririi deșeurilor de orice fel revine autorităților pentru protecția mediului și celorlalte autorități competente, potrivit legii.

ART. 24

Autoritățile administrației publice locale, persoanele fizice și juridice, care au în profilul lor activități supuse reglementărilor cuprinse în art. 22, au următoarele obligații:

a) să ceară acordul și/sau autorizația de mediu, conform art. 22 lit. h);

b) să depoziteze deșeurile menajere, industriale, agricole sau altele, numai pe suprafețe autorizate în acest scop;

c) să utilizeze, în cazul incinerării deșeurilor, numai instalații omologate de către autoritățile pentru protecția mediului și sănătate;

d) să amenajeze, conform competențelor atribuite prin lege, depozitele de deșeuri;

e) să respecte condițiile de refacere a cadrului natural în zonele de depozitare prevăzute în acordul și/sau autorizația de mediu și să garanteze, cu mijloace financiare, pentru aceasta;

f) să recupereze deșeurile re folosibile și să le valorifice prin unități specializate;

g) să folosească pe terenurile agricole numai deșeurile autorizate de autoritățile competente pentru protecția mediului, sănătate și agricultură;

h) să depoziteze în mediul subteran deșeuri numai în cazul în care dețin acordul și/sau autorizația de mediu.

Secțiunea a 3-a - Regimul îngrășămintelor chimice și al pesticidelor

ART. 25

Îngrășămintele chimice, pesticidele și alte produse folosite în profilaxia fitosanitară, sanitar-umană și veterinară se produc numai prin tehnologii și biotehnologii autorizate.

Produsele vor fi însoțite la livrare de normele tehnice de utilizare autorizate, în condițiile stabilite prin lege.

ART. 26

Ministerele competente, cu avizul autorității centrale pentru protecția mediului, au următoarele obligații:

a) să reglementeze regimul produselor fitosanitare și al altor pesticide care se utilizează în profilaxia sanitar-umană și veterinară;

b) să organizeze, la nivel teritorial, rețeaua de laboratoare pentru analiza și controlul îngrășămintelor chimice și al pesticidelor, precum și ale concentrațiilor pesticidelor în sol, recolte, furaje, produse agroalimentare vegetale și animale;

c) să întocmească lista cu îngrășămintele chimice și pesticidele din țară și străinătate, precum și cu limitele maxime admise ale concentrațiilor pesticidelor, potrivit standardelor internaționale.

Lista îngrășămintelor chimice și a pesticidelor se întocmește în termen de 30 de zile de la intrarea în vigoare a prezentei legi și se actualizează anual.

ART. 27

Autoritatea centrală pentru protecția mediului împreună cu autoritățile pentru agricultura, silvicultura, sănătate și serviciile descentralizate ale acestora în unitățile administrativ-teritoriale, după caz, supraveghează și controlează modul de aplicare a reglementărilor privind îngrășămintele chimice și pesticidele.

ART. 28

Persoanele fizice și juridice care produc, comercializează și/sau utilizează îngrășăminte chimice și pesticide au următoarele obligații:

a) să ceară acordul și/sau autorizația de mediu pentru fabricarea acestora;

b) să livreze, să manipuleze, să transporte și să comercializeze îngrășămintele chimice și pesticidele ambalate cu inscripții de identificare, avertizare, prescripții de siguranță și folosire, în condiții în care să nu provoace contaminarea mijloacelor de transport și a mediului;

c) să depoziteze îngrășămintele chimice și pesticidele numai ambalate și în locuri protejate;

d) să nu folosească îngrășămintele chimice și pesticidele în zonele sau pe suprafețele unde sunt instituite măsuri speciale de protecție;

e) să se administreze pesticide cu mijloace aviatice numai cu avizul agențiilor pentru protecția mediului, direcțiilor sanitare și al comisiilor județene de bază meliferă și stupărit pastoral, potrivit reglementărilor în vigoare;

f) să aplice, în perioada înfloririi plantelor a căror polenizare se face prin insecte, numai acele tratamente cu pesticide care sunt selective față de insectele polenizatoare;

g) să nu folosească momeli periculoase, cu excepția cazurilor special autorizate.

Secțiunea a 4-a - Regimul privind asigurarea protecției împotriva radiațiilor ionizante și securității surselor de radiații

ART.29

Regimul protecției populației, mediului și a bunurilor materiale împotriva expunerii la radiații ionizante și asigurarea securității surselor de radiații se realizează prin aplicarea diverselor proceduri și echipamente pentru menținerea dozelor și riscurilor la nivelul rațional cel mai scăzut, în limitele admise și în scopul prevenirii accidentelor, limitării și înlăturării consecințelor acestora.

ART. 30

Activitățile în domeniul nuclear necesită asigurarea mijloacelor de protecție și securitate și se pot desfășura numai în baza acordului și autorizației de mediu, eliberate potrivit art. 3.

Acordul și autorizația de mediu privind instalațiile cu risc nuclear major - centrale nucleare-electrice, reactoare de cercetare, uzine de fabricare a combustibilului nuclear și depozite finale de combustibil nuclear ars - se emit de către Guvern.

ART. 31

Autoritatea competentă în domeniul nuclear elaborează norme tehnice, standarde și regulamente de aplicare privind:

- a) protecția populației și a mediului în zone de risc nuclear;
- b) protecția fizică a materialelor și a instalațiilor nucleare;
- c) nivelurile și planurile de intervenție care privesc și evenimentele transfrontieră;
- d) transportul substanțelor radioactive;
- e) proceduri specifice de autorizare.

Procedura de autorizare pentru instalațiile cu risc nuclear major se elaborează în termen de 60 de zile de la intrarea în vigoare a prezentei legi.

ART. 32

Controlul activităților nucleare se face de către autoritatea centrală pentru protecția mediului și alte autorități competente potrivit legii.

Autoritatea centrală pentru protecția mediului are următoarele atribuții:

- a) organizează monitorizarea radioactivității mediului pe întreg teritoriul țării;
- b) supraveghează, controlează și dispune luarea măsurilor ce se impun pentru respectarea prevederilor legale privind radioprotecția mediului;
- c) colaborează cu organele competente în apărarea împotriva dezastrelor.

ART. 33

Persoanele fizice și juridice care desfășoară activități în domeniul nuclear au următoarele obligații:

- a) să respecte normele de radioprotecție și de securitate;
- b) să evalueze, direct sau prin forurile autorizate, riscul potențial, să efectueze bilanțul de mediu pentru activitățile existente și să ceară autorizație de mediu;
- c) să aplice procedurile și să prevadă echipamentele pentru activitățile noi, care să permită realizarea nivelului rațional cel mai scăzut al dozelor și riscurilor asupra populației și mediului și să ceară acord și autorizație de mediu;
- d) să țină evidența strictă a surselor de radiații ionizante și să le asigure protecția fizică;
- e) să aplice, prin sisteme proprii, programe de supraveghere a contaminării radioactive a mediului și de evaluare a expunerii grupurilor critice - populația din zona de supraveghere - care să asigure că nu vor fi încălcate condițiile prevăzute în autorizație, de eliminări de substanțe

radioactive și ca dozele se vor menține în limitele admise;

f) să mențină în stare de funcționare capacitatea de monitorizare a mediului local pentru a depista orice contaminare radioactivă semnificativă care ar rezulta dintr-o eliminare accidentală de substanțe radioactive;

g) să efectueze înregistrarea rezultatelor supravegherii și a dozelor estimate pentru grupurile critice;

h) să raporteze, la intervalele stabilite, rezultatele înregistrărilor autorităților competente;

i) să raporteze prompt autorității competente orice creștere semnificativă a contaminării mediului și dacă aceasta se datorează sau nu activității desfășurate;

j) să verifice continuu exactitatea presupunerilor făcute prin evaluările probabilistice privind consecințele radiologice ale eliberărilor radioactive.

CAP. 3 - Protecția resurselor naturale și conservarea biodiversității

ART. 34

Autoritatea centrală pentru protecția mediului, cu consultarea autorităților centrale de specialitate care gestionează resursele naturale, elaborează, pe baza prezentei legi, reglementări tehnice privind măsurile de protecție a ecosistemelor, de conservare a biodiversității, de gospodărire durabilă a resurselor naturale și pentru asigurarea sănătății umane.

La proiectarea lucrărilor care pot modifica cadrul natural al unei zone este obligatorie procedura de evaluare a impactului asupra acesteia, urmată de avansarea soluțiilor tehnice de menținere a zonelor de habitat natural, de conservarea funcțiilor ecosistemelor și de ocrotire a organismelor vegetale și animale, inclusiv a celor migratoare, cu respectarea alternativei și a condițiilor impuse prin acordul și/sau autorizația de mediu, precum și monitorizarea proprie până la îndeplinirea acestora.

Suprafețele terestre și active supuse unui regim de conservare ca habitate naturale sau pentru refacere ecologică sunt gestionate de deținătorii ilegali numai în cazul când aceștia se angajează să aplice măsurile de conservare stabilite de autoritatea centrală pentru protecția mediului.

Deținătorii cu orice titlu, care aplică aceste măsuri, sunt scutiți de impozit; deținătorii și particulari vor fi compensați, în raport cu valoarea lucrărilor de refacere întreprinse.

Protejarea unor specii și organisme rare amenințate cu dispariția, conservarea biodiversității și instituirea de arii protejate, precum și

măsurile stabilite de autoritățile pentru protecția mediului sunt prioritare în raport cu alte interese.

Autoritatea centrală pentru protecția mediului, cu consultarea Academiei Romane și a Comisiei Naționale UNESCO, stabilește criteriile pentru instituirea ariilor protejate și de conservare a biodiversității.

Secțiunea 1 - Protecția apelor și a ecosistemelor acvatice

ART. 35

Protecția apelor de suprafață și subterane și a ecosistemelor acvatice are ca obiect menținerea și ameliorarea calității și productivității naturale ale acestora, în scopul evitării unor efecte negative asupra mediului, sănătății umane și bunurilor materiale.

ART. 36

Autoritatea centrală pentru protecția mediului elaborează, în termen de 60 de zile de la intrarea în vigoare a prezentei legi, reglementările privind:

a) normele tehnice referitoare la protecția apelor și a ecosistemelor acvatice, inclusiv a populației umane în cazul poluărilor accidentale și în context transfrontieră;

b) procedura de autorizare pentru exploatarea surselor de apă și a ecosistemelor acvatice, realizarea construcțiilor hidrotehnice pentru lucrările de îndiguire și regularizare a cursurilor de apă, de irigații și de desecare-drenaj;

c) standardele de emisie;

d) standardele de calitate a apelor;

e) cerințele de evacuare, epurare a apelor uzate și limitare a evacuării de efluenți în ape.

ART. 37

Controlul respectării reglementărilor de protecție a apelor și a ecosistemelor acvatice este organizat și exercitat de către autoritățile de mediu, de ape, sănătate și de alte autorități, potrivit competențelor legale.

ART. 38

Autoritățile pentru protecția mediului, pentru gospodărirea apelor, împreună cu autoritățile navigației, supraveghează și controlează respectarea prevederilor și aplică măsurile legale privind protecția apelor ca urmare a activităților de navigație, respectând convențiile internaționale în domeniu la care România este parte.

ART. 39

Persoanele fizice și juridice au următoarele obligații:

a) să ceară acordul și/sau autorizația de mediu pentru activitățile prevăzute în anexa nr. II la prezenta lege. Sunt exceptate de la autorizare

puțurile forate la adâncimi până la 50 m pentru satisfacerea cerințelor gospodăriilor individuale;

b) să respecte standardele de emisie și de calitate a apelor, prevederile din acord și autorizație și să pună la dispoziția laboratoarelor autorizate, la termenele stabilite, probele de apă pentru analiză;

c) să nu arunce și să nu depoziteze pe maluri, în albiile râurilor și în zonele umede, deșeuri de orice fel și să nu introducă în acestea explozibile, tensiune electrică, narcotice sau alte substanțe periculoase;

d) să nu spele în apele naturale autovehicule, utilaje și ambalaje care au în conținut uleiuri, combustibili lichizi, lubrifianți, substanțe periculoase sau pesticide;

e) să execute toate lucrările de refacere a resurselor naturale, de asigurare a migrării faunei acvatice și de ameliorare a calității apei, prevăzute cu termen în acordul și autorizația de mediu și să monitorizeze zona de impact;

f) să se doteze, în cazul deținerii de nave, platforme plutitoare sau foraje marine, cu instalații de stocare sau tratare a deșeurilor, instalații de curățare a apelor uzate și racorduri de descărcare a acestora în instalații de mal sau plutitoare;

g) să amenajeze porturile cu instalații de colectare, prelucrare, reciclare sau neutralizare a deșeurilor petroliere, menajere sau de altă natură, stocate pe navele fluviale și maritime, și să constituie echipe de intervenție în caz de poluare accidentală a apelor și a zonelor de coastă;

h) să nu evacueze ape uzate de pe nave sau platforme plutitoare direct în apele naturale și să nu arunce de pe acestea nici un fel de deșeuri.

Secțiunea a 2-a - Protecția atmosferei

ART. 40

Prin protecția atmosferei se urmărește prevenirea, limitarea deteriorării și ameliorarea calității acesteia pentru a evita manifestarea unor efecte negative asupra mediului, sănătății umane și a bunurilor materiale.

ART. 41

Autoritatea centrală pentru protecția mediului promovează politicile regionale și globale, fundamentând principiile și acțiunile specifice, atât la nivel național cât și local, privind protecția atmosferei.

Politica națională de protecție a atmosferei constă în principal din următoarele:

a) introducerea de tehnici și tehnologii adecvate pentru reținerea poluanților la sursă;

b) gestionarea resursei de aer, în sensul reducerii emisiilor de

poluanți până la realizarea celor mai scăzute niveluri și care să nu depășească capacitatea de regenerare a atmosferei;

c) gestionarea resursei de aer, în sensul asigurării calității corespunzătoare securității sănătății umane;

d) modernizarea și perfecționarea sistemului național de monitorizare integrată a calității aerului.

ART. 42

Autoritatea centrală pentru protecția mediului, cu consultarea ministerelor competente, elaborează normele tehnice, standardele și regulamentele de aplicare privind:

a) calitatea aerului în funcție de factorii poluanți din atmosferă;

b) emisiile de poluanți atmosferici pentru surse fixe și mobile, precum și condițiile de restricție sau de interdicție pentru utilizare, inclusiv pentru substanțele care afectează stratul de ozon;

c) calitatea combustibililor și carburanților, precum și reglementările privind vânzarea-cumpărarea și transportul acestora;

d) pragul fonic și reglementări pentru limitarea zgomotelor;

e) supravegherea calității aerului, proceduri de prelevare și analiză, amplasarea punctelor și instrumentelor pentru probare și analiza, frecvența măsurărilor și altele;

f) identificarea, supravegherea și controlul agenților economici a căror activitate este generatoare de risc potențial și/sau poluare atmosferică;

g) sistemul de notificare rapidă, în caz de poluare acută a atmosferei cu efecte transfrontieră, a autorităților desemnate cu aplicarea Convenției privind efectele transfrontieră ale accidentelor industriale.

Normele tehnice, regulamentele de aplicare, respectiv standardele, se elaborează în termen de un an, respectiv 2 ani de la intrarea în vigoare a prezentei legi.

ART. 43

Autoritatea centrală pentru protecția mediului supraveghează și controlează aplicarea prevederilor legale privind protecția atmosferei, în care scop:

a) constata apariția episoadelor de poluare a atmosferei, dă alerta și/sau emite prognoze legate de acestea;

b) dispune încetarea temporară sau definitivă a activităților generatoare de poluare în vederea aplicării unor măsuri de urgență sau pentru nerespectarea programului pentru conformare;

c) solicită măsuri tehnologice, aplică restricții și interdicții în vederea prevenirii, limitării sau eliminării emisiilor de poluanți;

d) aplică sancțiunile prevăzute de lege în caz de nerespectare a măsurilor dispuse.

ART. 44

Proprietarii și deținătorii legali de teren sunt obligați să întrețină și să extindă perdelele și aliniamentele de protecție, spațiile verzi, parcurile, gardurile vii pentru îmbunătățirea capacității de regenerare a atmosferei, protecția fonică și eoliană.

ART. 45

Autoritățile vamale au obligația să nu permită intrarea/ieșirea din țară a surselor mobile poluante care nu respectă dispozițiile autorităților competente, conform legii.

ART. 46

Persoanele fizice și juridice au următoarele obligații în domeniu:

a) să respecte reglementările privind protecția atmosferei, adoptând măsuri tehnologice adecvate de reținere și neutralizare a poluanților atmosferici;

b) să doteze instalațiile tehnologice, care sunt surse de poluare, cu sisteme de măsură, să asigure corecta lor funcționare, să asigure personal calificat și să furnizeze, la cerere sau potrivit programului pentru conformare, autorităților pentru protecția mediului, datele necesare;

c) să îmbunătățească performanțele tehnologice în scopul reducerii emisiilor și să nu pună în exploatare instalațiile prin care se depășesc limitele maxime admise;

d) să asigure, la cererea autorităților pentru protecția mediului, diminuarea, modificarea sau încetarea activității generatoare de poluare;

e) să asigure măsuri și dotări speciale pentru izolarea și protecția fonică a surselor generatoare de zgomot și vibrații, să verifice eficiența acestora și să pună în exploatare numai pe cele care nu depășesc pragul fonic admis.

ARMONIZARE LEGISLAȚIE - CALITATEA AERULUI ȘI SCHIMBĂRILE CLIMATICE

Act normativ comunitar	Acte normative naționale ce transpun actul comunitar
Directiva Consiliului 96/62/CEE privind evaluarea și managementul calității aerului înconjurător.	- Legea nr. 655/20.11.2001 (M. Of. nr. 773/04.12.2001) pentru aprobarea Ordonanței de Urgență a Guvernului nr. 243/28.11.2000 privind protecția atmosferei.
Directiva Consiliului 1999/30/CE privind și oxizilor de azot; particulelor în suspensie și plumbului din aer (modificată de Decizia 2001/744/CE)	- Legea nr. 137/29.12.1995 (republicată Monitorul Oficial nr. 70/17.02.2000) privind protecția mediului (modificată și completată prin Legea nr. 294/27.06.2003 - M. Of. nr. 505/14.07.2003 - pentru aprobarea Ordonanței de Urgență a Guvernului nr. 91/20.06.2002 - M. Of. nr. 465/28.06.2002).
Directiva Parlamentului European și Consiliului 2000/69/CE privind valorile limită pentru benzen și monoxidul de carbon în aerul înconjurător.	- Legea nr. 73/04.05.2000 (M. Of. nr. 207/11.05.2000) privind Fondul pentru mediu (modificată prin: Legea nr. 293 din 15.05.2002 - M. Of. nr. 390 din 07.06.2002 pentru aproba-rea Ordonanței de urgență nr. 93/21- VI.2001 - M.Of. nr.347/29. VI.2001; Ordonanța de urgență nr. 86 din 25.09.2003? M. Of. nr. 694 din 03.10.2003)
Directiva Parlamentului European și Consiliului 2002/3/CE privind ozonul în aerul înconjurător.	- Ordinul Ministrului Apelor și Protecției Mediului nr. 592 din 25.06.2002 (M. Of. nr. 765 din 21.10.2002) privind aprobarea Normativului privind stabilirea valorilor limită, a valorilor de prag

	<p>și a criteriilor și metodelor de evaluare a dioxidului de sulf, dioxidului de azot și oxizilor de azot, pulberilor în suspensie (PM₁₀ și PM_{2,5}), plumbului, benzenului, monoxidului de carbon și ozonului în aerul înconjurător.</p> <p>- Ordinul Ministrului Apelor și Protecției Mediului nr. 745 din 30.08.2002 (M. Of. nr. 739 din 09.10.2002) privind stabilirea aglomerărilor și clasificarea aglomerărilor și zonelor pentru evaluarea calității aerului în România.</p>
<p>Decizia Consiliului 93/389/CEE privind mecanismul de monitorizare comunitar a emisiilor de CO₂ și a altor gaze cu efect de seră modificată de: Decizia Consiliului 99/296/CEE.</p>	<p>- Legea nr. 24/06.05.1994 (M. Of. nr. 119/12.05.1994) pentru ratificarea Convenției-cadru a Națiunilor Unite asupra schimbărilor climatice, semnată la Rio de Janeiro la 5 iunie 1992.</p> <p>- Legea nr. 3/02.02.2001 (M. Of. nr. 81/16.02.2001) pentru ratificarea Protocolului de la Kyoto la Convenția-cadru a Națiunilor Unite asupra schimbărilor climatice, adoptat la 11 decembrie 1997.</p> <p>- Legea nr. 655/20.11.2001 (M. Of. nr. 773 din 04.12.2001) pentru aprobarea Ordonanței de Urgență a Guvernului nr. 243 din 28.11.2000 privind protecția atmosferei.</p> <p>- Hotărârea de Guvern nr. 1275/22.11.1996 (M. Of. nr. 326/06.12.1996) privind înființarea</p>

	și funcționarea Comisiei Naționale pentru Schimbări Climatice
Directiva Consiliului 99/32/CE privind reducerea conținutului de sulf al anumitor combustibili lichizi și de modificare a Directivei Consiliului 93/12/CEE	<p>- Legea nr. 655/20.11.2001 (M. Of. nr. 773 din 04.12.2001) pentru aprobarea Ordonanței de Urgență a Guvernului nr. 243 din 28.11.2000 privind protecția atmosferei</p> <p>- Hotărârea de Guvern nr. 142 din 06.02.2003 (M. Of. nr. 112 din 21.02.2003) privind limitarea conținutului de sulf din combustibilii lichizi</p> <p>- Hotărârea de Guvern nr. 732 din 26.07.2001 (M. Of. nr. 461 din 13.08.2001) privind stabilirea condițiilor de introducere pe piața a benzinei și motorinei <i>(modificată și completată prin Hotărârea de Guvern nr. 897 din 29.07.2003 – M. Of. nr. 588/19.08.2003)</i>.</p>
Directiva Consiliului 94/63/CE privind controlul emisiilor de compuși organici volatili (COV) rezultați din depozitarea benzinei și distribuția sa de la terminale la stațiile de benzină	<p>- Hotărârea de Guvern nr. 568 din 14.06.2001 (M. Of. nr. 348 din 29.06.2001) privind stabilirea cerințelor tehnice pentru limitarea emisiilor de compuși organici volatili rezultați din depozitarea, încărcarea, descărcarea și distribuția benzinei la terminale și la stațiile de benzină</p> <p>- Ordinul Ministrului Industriei și Resurselor nr. 337 din 23.10.2001 (M. Of. nr. 10/10.01.2002) pentru aprobarea Normelor privind inspecția tehnică a instalațiilor, echipamentelor și dispozitivelor utilizate în scopul limitării emisiilor</p>

	<p>de compuși organici volatili rezultați din depozitarea, încărcarea, descărcarea și distribuția benzinei la terminale și la stațiile de benzină.</p> <p>- Ordinul Ministrului Apelor și Protecției Mediului nr. 1103 din 03.01.2002 (M. Of. nr. 77 din 31.01.2002) pentru aprobarea Normelor metodologice privind măsurarea și analiza emisiilor de compuși organici volatili rezultați din depozitarea și distribuția benzinei la terminale și la stațiile de benzină.</p> <p>- Ordinul Ministrului Industriei și Resurselor nr. 282 din 04.07.2002 (M. Of. nr. 509 din 15.VII.2002) privind desemnarea organismelor de inspecție a instalațiilor, echipamentelor și dispozitivelor utilizate în scopul limitării emisiilor de compuși organici volatili rezultați din depozitarea, încărcarea, descărcarea și distribuția benzinei la terminale și la stațiile de benzină <i>(modificat prin Ordinul MEC nr.256 din 10.XI.2003 – M. Of. nr. 807/17.11.2003)</i></p>
<p>Directiva Consiliului 98/70/CE privind calitatea benzinei și motorinei și de modificare a Directivei 93/12/CEE modificată de: Directiva 2000/71/CE, Directiva 2003/17/CE.</p>	<p>- Hotărârea de Guvern nr. 732 din 26.07.2001 (M. Of. nr. 461 din 13.08.2001) privind stabilirea condițiilor de introducere pe piață a benzinei și motorinei <i>(modificată și completată prin Hotărârea de Guvern nr. 897/29.07.2003 – M. Of. nr. 588/19.08.2003)</i></p>

	<p>- Legea nr. 655/20.11.2001 (M. Of. nr. 773 din 04.12.2001) pentru aprobarea Ordonanței de Urgență a Guvernului nr. 243 din 28.11.2000 privind protecția atmosferei</p>
Directiva Parlamentului European și Consiliului 99/94/CE privind disponibilitatea informațiilor asupra consumului de carburant și emisiilor de CO ₂ destinate consumatorilor la comercializarea autoturismelor noi modificată de Directiva 2003/73/CE	
Directiva Consiliului 97/68/CE privind armonizarea legislației Statelor Membre cu privire la măsurile de combatere a emisiilor de poluanți gazeși și de pulberi provenind de la motoarele cu combustie internă care urmează să fie instalate pe mașinile fără destinație rutiere, modificată de: Directiva Comisiei 2001/63/CE Directiva 2002/88/CE	<p>- Hotărârea de Guvern nr. 743 din 11.07.2002 (M. Of. nr. 623 din 22.08.2002) privind stabilirea procedurilor de aprobare de tip a motoarelor cu ardere internă, destinate mașinilor mobile nerutiere și stabilirea măsurilor de limitare a emisiilor de gaze și particule poluante provenite de la acestea, în scopul protecției atmosferei.</p> <p>- Ordinul Ministrului Industriei și Resurselor nr. 636 din 13.12.2002 (M. Of. nr. 947 din 23.XII.2002) privind desemnarea serviciului tehnic în vederea eliberării aprobării de tip pentru motoare cu ardere internă destinate mașinilor mobile nerutiere.</p>
Directiva Parlamentului European și Consiliului 2001/81/CE de stabilire a plafoanelor de emisii naționale pentru anumiți poluanți atmosferici.	<p>- Legea nr. 271/23.06.2003 (M. Of. nr. 470 din 01.07.2003) pentru ratificarea protocoalelor Convenției asupra poluării atmosferice transfrontiere pe distanțe lungi, încheiată la Geneva la 13 noiembrie 1979, adoptate la Aarhus la 24 iunie 1998 și la Gothenburg la 1</p>

decembrie 1999.

- Hotărârea de Guvern nr. 541 din 17.05.2003 (M.Of. nr. 365/29.05.2003) privind stabilirea unor măsuri pentru limitarea emisiilor în aer ale anumitor poluanți proveniți din instalații mari de ardere.

- Hotărârea de Guvern nr. 699 din 12.06.2003 (M. Of. nr. 489 din 08.07.2003) privind stabilirea unor măsuri pentru reducerea emisiilor de compuși organici volatili datorate utilizării solvenților organici în anumite activități și instalații.

- Ordinul Ministrului Apelor și Protecției Mediului nr. 592 din 25.06.2002 (M. Of. nr. 765 din 21.10.2002) privind aprobarea Normativului privind stabilirea valorilor limită, a valorilor de prag și a criteriilor și metodelor de evaluare a dioxidului de sulf, dioxidului de azot și oxizilor de azot, pulberilor în suspensie (PM_{10} și $PM_{2.5}$), plumbului, benzenului, monoxidului de carbon și ozonului în aerul înconjurător.

ARMONIZARE LEGISLAȚIE - CALITATEA APEI

Act normativ comunitar	Acte normative naționale ce transpun actul comunitar
<p>Directiva Consiliului 91/271/CEE privind epurarea apelor uzate urbane modificată de: Directiva 98/15/CE.</p>	<p>- Hotărârea de Guvern nr. 188 din 28.02.2002 (M. Of. nr. 187 din 20.03.2002) privind aprobarea unor norme privind condițiile de descărcare în mediul acvatic a apelor uzate.</p> <p>- Legea apelor nr. 107 din 25.09.1996 (M. Of. nr. 244 din 08.10.1996) (modificată de Legea nr. 192 din 19.04.2001 și de Ordonanță de Urgență a Guvernului nr. 107/05.09.2002).</p> <p>- Legea nr. 171/04.11.1997 (M. Of. nr. 325 din 24.11.1997) privind aprobarea Planului de amenajare a teritoriului național - Secțiunea a II-a Apa.</p> <p>- Legea nr. 351/06.06.2001 (M. Of. nr. 408 din 24.07.2001) privind aprobarea Planului de amenajare a teritoriului național - Secțiunea a-IV-a - Rețeaua de localități</p>
<p>Directiva Consiliului 98/83/CE privind calitatea apei destinate consumului uman.</p>	<p>- Legea nr. 458 din 08.07.2002 (M. Of. nr. 552/29.07.2002) privind calitatea apei potabile.</p> <p>- Legea apelor nr. 107 din 25.09.1996 (M. Of nr. 244 din 08.10.1996) (modificată de Legea nr. 192 din 19.04.2001 și de Ordonanța de Urgență a Guvernului nr. 107/05.09.2002)</p>

	<p>- Legea nr. 100/26.05.1998 (M. Of. nr. 204 din 01.06.1998) privind asistența de sănătate publică</p>
<p>Directiva Consiliului 75/440/CEE privind calitatea cerută apelor de suprafață destinate producerii de apă potabilă modificată de: Directiva 79/869/CEE</p>	<p>- Hotărârea de Guvern nr. 100 din 07.02.2002 (M. Of. nr. 130 din 19.02.2002) pentru aprobarea Normelor de calitate pe care trebuie să le îndeplinească apele de suprafață utilizate pentru potabilizare și a Normativului privind metodele de măsurare și frecvența de prelevare și analiza a probelor din apele de suprafață destinate producerii de apă potabilă.</p> <p>- Ordinul Ministrului Apelor și Protecției Mediului nr. 1146 din 10.12.2002 (M. Of. nr. 197 din 27.03.2003) pentru aprobarea Normativului privind obiectivele de referință și pentru clasificarea calității apelor de suprafață.</p>
<p>Directiva Consiliului 76/160/CEE privind calitatea apelor de îmbăiere.</p>	<p>- Hotărârea de Guvern nr. 459 din 16.05.2002 (M. Of. nr. 350 din 27.05.2002) privind aprobarea Normelor de calitate pentru apa din zonele naturale amenajate pentru îmbăiere.</p>
<p>Directiva Parlamentului European și Consiliului 91/676/CEE privind protecția apelor împotriva poluării cauzate de nitrați proveniți din surse agricole.</p>	<p>- Hotărârea de Guvern nr. 964 din 13.10.2000 (M. Of. nr. 526 din 25.10.2000) privind aprobarea Planului de acțiune pentru protecția apelor împotriva poluării cu nitrați proveniți din sursele agricole.</p> <p>- Ordinul comun al MAPM nr. 452 din 04.05.2001 și al MAAP nr. 105.951 din 08.05.2001 (M. Of.</p>

	<p>296 din 06.06.2001) pentru aprobarea regulamentului de organizare și funcționare a Comisiei și a grupului de sprijin pentru aplicarea acestui plan.</p> <p>- Ordinul Ministrului Apelor și Protecției Mediului nr. 740 din 08.08.2001 pentru aprobarea componentei nominale a Comisiei pentru aplicarea Planului de acțiune pentru protecția apelor împotriva poluării cu nitrați proveniți din surse agricole.</p> <p>- Ordinul Ministrului Apelor și Protecției Mediului nr. 918 din 08.10.2002 pentru aprobarea Codului bunelor practici agricole pentru uzul fermierilor.</p>
<p>Decizia Consiliului 77/795/CFE care instituie o procedură comună pentru schimbul de informații asupra calității apelor dulci de suprafață modificată de:</p> <p>Decizia 84/422/CEE</p> <p>Decizia 86/574/CEE</p> <p>Decizia 90/2/CEE</p>	<p>- Legea nr. 14/24.02.1995 (M. Of. nr. 41/27.02.1995) pentru ratificarea Convenției privind cooperarea pentru protecția și utilizarea durabilă a fluviului Dunărea (Convenția pentru protecția fluviului Dunărea), semnată la Sofia la 29 iunie 1994.</p>
<p>Directiva Consiliului 78/659/CEE privind calitatea apelor dulci care necesită protecție sau ameliorare pentru a menține viața peștilor.</p>	<p>- Hotărârea de Guvern nr. 202/28.02.2002 (M. Of. nr. 196/22.03.2002) pentru aprobarea Normelor tehnice privind calitatea apelor de suprafață care necesită protecție și ameliorare în scopul susținerii vieții piscicole.</p>
<p>Directiva Consiliului 79/869/CEE privind metodele de măsurare și frecvențele de prelevare și analiză a apelor de suprafață destinate</p>	<p>- Hotărârea de Guvern nr. 100 din 07.02.2002 (M. Of. nr. 130 din 19.02.2002) pentru aprobarea Normelor de calitate pe care</p>

prelevării apei potabile.	trebuie să le îndeplinească apele de suprafață utilizate pentru potabilizare și a Normativului privind metodele de măsurare și frecvența de prelevare și analiză a probelor din apele de suprafață destinate producerii de apă potabilă.
Directiva Consiliului 76/464/CEE privind poluarea cauzată de amintite substanțe periculoase deversate în mediul acvatic comunitar, și cele șapte Directive fiice.	- Legea apelor nr. 107 din 25.09.1996 (M. Of. nr. 244 din 08.10.1996) (<i>modificată de Legea nr. 192 din 19.04.2001 și de Ordonanța de Urgență a Guvernului nr. 107 din 05.09.2002</i>).
Directiva Consiliului 82/176/CEE privind valorile limită și obiectivele de calitate pentru evacuările de mercur provenite din sectorul de electroliză al clorurilor alcaline.	- Legea nr. 14 din 24.02.1995 (M. Of. nr. 41 din 27.02.1995) pentru ratificarea Convenției privind cooperarea pentru protecția și utilizarea durabilă a fluviului Dunărea (Convenția pentru protecția fluviului Dunărea), semnată la Sofia la 29 iunie 1994.
Directiva Consiliului 83/513/CEE privind valorile limită și obiectivele de calitate pentru evacuările de cadmiu.	
Directiva Consiliului 84/156/CEE privind valorile limită și obiectivele de calitate pentru evacuările de mercur din sectoare, altele decât cele care provin din electroliza clorurilor alcaline.	- Legea nr. 645/07.12.2002 (M. Of. nr. 901 din 12.12.2002) pentru aprobarea Ordonanței de Urgență a Guvernului nr. 34 din 21.03.2002 (M. Of. nr. 223 din 03.04.2002) privind prevenirea, reducerea și controlul integrat al poluării
Directiva Consiliului 84/491/CEE privind valorile limită și obiectivele de calitate pentru evacuările de hexa-clorociclohexan (HCH).	Hotărârea de Guvern nr. 118 din 07.02.2002 (M. Of. nr. 132 din 20.02.2002) privind aprobarea Programului de acțiune pentru reducerea poluării mediului acvatic și a apelor subterane, cauzată de evacuarea unor substanțe
Directiva Consiliului 86/280/CEE privind valorile limită și obiectivele de calitate pentru evacuările de	

<p>anumite substanțe periculoase precizate în lista I a anexei din Directiva 76/464/CEE</p>	<p>periculoase Hotărârea de Guvern nr. 188 din 28.02.2002 (M. Of. nr. 187 din 20.03.2002) pentru aprobarea unor norme privind condițiile de descărcare în mediul acvatic a apelor uzate.</p>
<p>Directiva Consiliului 88/347/CEE de modificare a Anexei II din Directiva 86/280/CEE</p>	<p>- Hotărârea de Guvern nr. 472 din 09.06.2000 (M. Of. nr. 272 din 15.06.2000) privind unele măsuri de protecție a calității resurselor de apă.</p>
<p>Directiva Consiliului 90/415/CEE de modificare a Anexei II din Directiva 86/280/CEE</p>	<p>- Ordinul Ministrului Apelor și Protecției Mediului nr. 1141 din 06.12.2002 (M. Of. nr. 21 din 16.01.2003) pentru aprobarea Procedurii și a competențelor de emitere a avizelor și autorizațiilor de gospodărire a apelor.</p>
	<p>- Ordinul Ministrului Apelor și Protecției Mediului nr. 1146 din 10.12.2002 (M. Of. nr. 197 din 27.03.2003) pentru aprobarea Normativului privind obiectivele de referință pentru clasificarea calității apelor de suprafață.</p>
	<p>Ordinul Ministrului Apelor și Protecției Mediului nr. 35 din 02.04.2003 (M. Of. nr. 305 din 07.05.2003) pentru aprobarea Metodelor de măsurare și analiză folosite la determinarea substanțelor prioritare / prioritare periculoase din apele uzate evacuate și apele de suprafață.</p>
	<p>- Ordinul Ministrului Agriculturii,</p>

	<p>Pădurilor, Apelor și Mediului nr. 501 din 04.08.2003 (M. Of. nr. 591 din 20.08.2003) privind aprobarea Regulamentului pentru întocmirea inventarului inițial al surselor de poluare pentru mediul acvatic și apele subterane.</p> <p>- Ordinul Ministrului Apelor și Protecției Mediului nr. 1241 din 16.01.2003 (M. Of. nr. 104 din 19.02.2003) pentru aprobarea Procedurii de modificare sau de retragere a avizelor și autorizațiilor de gospodărire a apelor</p> <p>- Ordin comun al MAPM nr. 1406/03.03.2003 și al MSF nr. 191 din 07.03.2003 (M.Of. nr. 213 din 01.04.2003) pentru aprobarea Metodologiei de evaluare rapidă a riscului pentru mediu și sănătatea umană.</p> <p>- Ordin al Ministrului Apelor și Protecției Mediului nr. 370 din 19.06.2003 (M. Of. nr. 756 din 29.10.2003) privind activitățile și sistemul de autorizare a laboratoarelor de mediu.</p>
Directiva Parlamentului European și Consiliului 2000/60/CE de stabilire a cadrului comunitar de acțiune în domeniul strategiei apei.	- Legea apelor nr. 107/25.09.1996 (M. Of. nr. 244/08.10.1996) (modificată de Legea nr. 192 din 19.04.2001 și de Ordonanța de Urgență a Guvernului nr. 107 din 05.09.2002).
Decizia Parlamentului European și Consiliului 2455/2001/CE de stabilire a listei substanțelor prioritare în domeniul apei și de modificare a	- Legea nr. 407/07.10.2003 (M. Of.

<p>Directivei 2000/60/CE.</p>	<p>nr. 713 din 13.10.2003) pentru aprobarea Ordonanței de urgență a Guvernului nr. 107/05.09.2002 (M. Of. nr. 691/20.09.2002) privind înființarea Administrației Naționale „Apele Române”.</p> <p>- Hotărârea de Guvern nr. 118 din 07.02.2002 (M. Of. nr. 132 din 20.02.2002) privind aprobarea Programului de acțiune pentru reducerea poluării mediului acvatic și a apelor subterane, cauzată de evacuarea unor substanțe periculoase.</p> <p>- Ordinul Ministrului Apelor și Protecției Mediului nr. 913 din 15.10.2001 privind aprobarea conținutului cadru al Planului de gospodărire a apelor pe bazin hidrografic.</p> <p>- Ordinul Ministrului Apelor și Protecției Mediului nr. 1125 din 03.12.2002 pentru aprobarea Comitetului de Coordonare și Monitorizare a implementării Directivei Cadru 2000/60/CEE și a celorlalte directive din domeniul apei</p>
<p>Directiva Consiliului 79/923/CEE privind calitatea necesară apelor pentru moluște.</p>	<p>• Legea nr. 280 din 24.06.2003 (M. Of. nr. 454 din 26.06.2003) pentru aprobarea Ordonanței de Urgență a Guvernului nr. 202 din 18.12.2002 (M. Of. nr. 965 din 28.12.2002) privind gospodărirea integrată a zonei costiere.</p> <p>- Hotărârea de Guvern nr.</p>

	<p>201/28.02.2002 (M. Of. nr. 196 din 22.03.2002) pentru aprobarea Normelor tehnice privind calitatea apelor pentru moluște.</p> <p>- Ordinul Ministrului Apelor și Protecției Mediului nr. 1146 din 10.12.2002 (M. Of. nr. 197 din 27.03.2003) pentru aprobarea Normativului privind obiectivele de referință pentru clasificarea calității apelor de suprafață.</p>
Directiva Consiliului 80/68/CEE privind protecția apelor subterane împotriva poluării cauzate de anumite substanțe periculoase.	<p>- Legea apelor nr. 107/25.09.1996 (M. Of. nr. 244 din 08.10.1996) (<i>modificată de Legea nr. 192 din 19.04.2001 și de Ordonanță de Urgență a Guvernului nr. 107 din 05.09.2002</i>).</p> <p>- Hotărârea de Guvern nr. 101 din 03.04.1997 (M. Of. nr. 62 din 10.04.1997) pentru aprobarea Normelor specifice privind caracterul și mărimea zonelor de protecție sanitară.</p> <p>- Hotărârea de Guvern nr. 118 din 07.02.2002 (M. Of. nr. 132 din 20.02.2002) privind aprobarea Programului de acțiune pentru reducerea poluării mediului acvatic și a apelor subterane, cauzată de evacuarea unor substanțe periculoase.</p> <p>- Ordinul Ministrului Apelor și Protecției Mediului nr. 1049 din 13.11.2002 pentru aprobarea planului de măsuri pentru eliminarea sau</p>

	<p>reducerea riscului de poluare a apelor subterane.</p> <p>- Ordinul Ministrului Apelor, Pădurilor și Protecției Mediului nr. 277/11.04.1997 (M. Of. nr. 100 bis din 26.05.1997) <i>prin care se aprobă Normativul de conținut al documentațiilor tehnice necesare obținerii avizului de gospodărire a apelor și a autorizației de gospodărire a apelor.</i></p> <p>- Ordinul Ministrului Apelor, Pădurilor și Protecției Mediului nr. 811 din 06.09.1999 (M. Of. nr. 572 bis din 24.11.1999) pentru aprobarea Procedurii de notificare.</p> <p>- Ordinul Ministrului Apelor și Protecției Mediului nr. 1141 din 06.12.2002 (M. Of. nr. 21 din 16.01.2003) pentru aprobarea Procedurii și a competențelor de emitere a avizelor și autorizațiilor de gospodărire a apelor.</p> <p>- Ordinul Ministrului Apelor și Protecției Mediului nr. 1241 din 16.01.2003 (M. Of. nr. 104 din 19.02.2003) pentru aprobarea Procedurii de modificare sau de retragere a avizelor și autorizațiilor de gospodărire a apelor.</p>
--	---

Ordinul nr. 756/1997 al Ministerului Apelor, Pădurilor și Protecției Mediului

Reglementarea privind evaluarea poluării mediului au fost aprobate prin Ordinul nr. 756/1997 al Ministerului Apelor Pădurilor și Protecției Mediului. Această reglementare stabilește procedurile și normele tehnice privind identificarea prejudiciilor aduse mediului, în scopul determinării responsabilităților pentru remedierea acestora.

Reglementarea a fost emisă în baza Legii Protecției Mediului și a prevederilor articolului 15, alineatul 5 din Legea Apelor nr. 107/1996 și nu se referă la contaminările cu microorganisme și/sau substanțe radioactive, care sunt supuse altor prevederi legale.

Definirea unor termeni utilizați

În înțelesul prezentului ordin se definesc următoarele noțiuni:

- *Aer ambiental* – aer la care sunt supuse persoanele, plantele, animalele și bunurile materiale, în spațiile deschise din afara perimetrului uzinal.

- *Autoritate competentă* – autoritate de mediu, de ape, sănătate sau altă autoritate împuternicită potrivit competențelor legale să execute controlul și aplicarea reglementărilor în vigoare privind protecția aerului, apelor, solului și ecosistemelor acvatice sau terestre.

- *Emisie de poluant/emisie* – descărcare în atmosferă a poluanților proveniți din surse staționare sau mobile.

- *Evacuare de ape uzate/evacuare* descărcare directă sau indirectă în receptori acvatice a apelor uzate, conținând poluanți sau reziduuri care alterează caracteristicile fizice, chimice și bacteriologice inițiale ale apei, precum și ale apelor de ploaie ce se scurg de pe terenuri contaminate.

- *Evaluare a riscului* – analiza probabilității și gravității principalelor componente ale unui impact asupra mediului.

- *Folosință sensibilă și mai puțin sensibilă* – tipuri de folosințe ale terenurilor, care implică o anumită calitate a solurilor, caracterizată printr-un nivel maxim acceptat al poluanților.

- *Impact de mediu* – modificarea negativă considerabilă a caracteristicilor fizice, chimice și structurale ale elementelor și factorilor de mediu naturali; diminuarea diversității biologice; modificarea negativă considerabilă a productivității ecosistemelor naturale și antropizate, cauzată, în principal, de poluarea apelor, a aerului și a solului; supraexploatarea resurselor naturale, gestionarea, folosirea sau

planificarea teritorială necorespunzătoare a acestora.

- *Obiective de remediere* – concentrații de poluanți, stabilite de autoritatea competentă, privind reducerea poluării solului și care vor reprezenta concentrațiile maxime ale poluanților din sol după operațiile de depoluare. Aceste valori se vor situa sub nivelurile de alertă sau intervenție ale agenților contaminați, în funcție de rezultatele și recomandările studiului de evaluare a riscului.

- *Poluare potențial semnificativ* – concentrații de poluanți în mediu ce depășesc pragurile de alertă prevăzute în reglementările privind evaluarea poluării mediului. Aceste valori definesc nivelul poluării la care autoritățile competente consideră că un amplasament poate avea un impact asupra mediului și stabilesc necesitatea unor studii suplimentare și a măsurilor de reducere a concentrațiilor de poluanți în emisii/evacuări.

- *Poluare semnificativă* – concentrații de poluanți în mediu, ce depășesc pragurile de intervenție prevăzute în reglementările privind evaluarea poluării mediului.

- *Prag de alertă* – concentrații de poluanți în aer, apă, sol sau în emisii/evacuări, care au rolul de a avertiza autoritățile competente asupra unui impact potențial asupra mediului și care determină declanșarea unei monitorizări suplimentare și/sau reducerea concentrațiilor de poluanți din emisii/evacuări.

- *Prag de intervenție* – concentrații de poluanți în aer, apă, sol sau în emisii/evacuare, la care autoritățile competente vor dispune executarea studiilor de evaluare a riscului și reducerea concentrațiilor de poluanți din emisii/evacuări.

- *Probă de referință* – proba materială produsă de un institut specializat, ce poate fi utilizată pentru a identifica precizia și acuratețea tehnicienilor de analiză chimică a solurilor.

- *Receptori acvatici* – ape de suprafață interioare, de frontieră sau costiere, precum și ape subterane, în care sunt evacuate ape uzate, exceptând zonele de influență directă sau de amestec ale acestor evacuări.

Reglementări privind evaluarea poluării aerului

Gradul de poluare a aerului este definit prin *pragurile de alertă și de intervenție*

- Pentru poluarea atmosferică se consideră:

- *praguri de intervenție* – depășirea concentrațiilor maxime admise de poluanți înscrise în reglementările legale (SR. 12574 – 87 sau norme ale altor țări);

- *praguri de alertă* – sunt stabilite la valoarea de 70% din

pragurile de intervenție ale aceluiași poluanți, luând în considerare perioada de timp relevantă în care trebuie să se măsoare aceste concentrații;

- Pentru emisiile de efluenți poluanți în atmosferă:

- *praguri de intervenție* se consideră concentrațiile prevăzute de Ordinul nr. 462/1993 al Ministerului Apelor Pădurilor și Protecției Mediului pentru diferite clase de poluanți (v. anexele 7 + 12) care nu trebuie depășite în efluenții gazoși evacuați de sursele industriale;

- *praguri de alertă* – pentru emisiile de poluanți în emisiile atmosferice sunt stabilite la 70% din pragurile de intervenție ale aceluiași poluanți.

- Când concentrațiile de poluanți în emisiile atmosferice sau în aerul ambiental se situează sub pragurile de alertă, se consideră că nu există un impact potențial asupra aerului și nu este necesară stabilirea unor măsuri speciale de către autoritatea competentă.

- Când concentrațiile unuia sau mai multor poluanți depășesc pragurile de alertă, dar se situează sub nivelurile de intervenție, pentru emisiile atmosferice sau pentru aerul ambiental, se consideră că există impact potențial asupra aerului. În aceste situații, autoritățile competente vor cere reducerea concentrațiilor de poluanți în emisii și monitorizarea suplimentară a surselor identificate sau potențiale de poluare.

- Când concentrațiile unuia sau mai multor poluanți din emisiile atmosferice sau din aerul ambiental depășesc pragurile de intervenție, se consideră că există impact asupra aerului. Când această situație se datorează emisiilor atmosferice provenind de la o singură sursă, autoritățile competente vor dispune reducerea concentrațiilor de poluanți astfel încât să nu se depășească nivelurile de intervenție. Când emisiile atmosferice de la mai multe surse sau când aerul ambiental este poluat peste pragul de intervenție și nu este imediat posibilă identificarea principalei cauze a poluării, autoritățile competente vor dispune monitorizarea suplimentară pentru identificarea surselor poluării și apoi pentru reducerea concentrațiilor de poluanți în emisii astfel încât să nu se depășească pragurile de intervenție.

Laboratoarele care execută analizarea poluanților în emisii atmosferice sau în aerul ambiental trebuie să utilizeze metodologii adecvate, așa cum sunt stabilite prin standardele și reglementările în vigoare.

Reglementări privind evaluarea poluării apelor

Pragurile de alertă și pragurile de intervenție privind poluarea apelor se definesc în felul următor:

- *Pragurile de intervenție* reprezintă depășirile concentrațiilor maxime admise de poluanți prevăzute de reglementările în vigoare după cum urmează:

- pentru apele de suprafață: SR 4706-88;
- pentru apele subterane: SR 1342 - 91
- pentru apele uzate evacuate în apele de suprafață: NTPA 001/91;
- pentru apele uzate evacuate în canalizările urbane : NTPA 002/91.

- *Pragurile de alertă* pentru concentrațiile de poluanți în apele de suprafață sau subterane, precum și evacuările de ape uzate, reprezintă 70% din pragurile de intervenție ale aceluiași poluanți;

- Când concentrațiile de poluanți în apele de suprafață sau subterane, precum și evacuările de ape uzate, se situează sub nivelurile de alertă, nu este necesară stabilirea unor măsuri speciale de către autoritatea competentă.

- Când concentrațiile unui sau mai multor poluanți depășesc pragurile de alertă, dar se situează sub pragul de intervenție pentru apele de suprafață și subterane, precum și pentru evacuările de ape uzate, se consideră că există „impact potențial asupra apelor”. În aceste condiții autoritățile competente pot dispune reducerea concentrațiilor de poluanți în evacuările de ape uzate și efectuarea unei monitorizări suplimentare a surselor identificate sau potențiale de poluare.

- Când concentrațiile unui sau mai multor poluanți din apele de suprafață sau subterane sau din evacuările de ape uzate depășesc pragul de intervenție, se consideră că există un „impact asupra apelor”. Dacă poluarea provine dintr-o singură sursă autoritatea competentă va dispune reducerea concentrațiilor de poluanți din evacuările de ape uzate de la acea sursă astfel încât să nu depășească valorile pragului de intervenție. Când poluarea provine din contribuția mai multor surse și/sau nu este posibilă identificarea imediată a principalei cauze a poluării, autoritatea competentă va dispune monitorizarea suplimentară, pentru a identifica contribuția fiecărei surse la poluarea identificată și efectele cumulative ale acestora. În funcție de aceste rezultate autoritatea competentă poate stabili reducerea concentrațiilor de poluanți în evacuările de ape uzate, la valori situate sub concentrațiile maxime admise, stabilite anterior prin actul de reglementare.

- Analiza concentrațiilor de poluanți în apele de suprafață sau subterane, precum și în evacuările de ape uzate se va executa prin

laboratoare de specialitate care utilizează metodologii adecvate, în conformitate cu standardele și reglementările în vigoare.

Reglementări privind evaluarea poluării solului

Semnificația pragurilor de alertă și de intervenție în cazul solurilor este aceeași ca și în cazul aerului și apelor.

Ordinul nr. 756/1997 emis de Ministerul Apelor, Pădurilor și Protecției Mediului prevede în anexă valorile de referință pentru urmele de elemente chimice în soluri, constând din:

- compuși anorganici;
- hidrocarburi aromatice mono- și polinucleare, hidrocarburi din petrol;
- compuși organoclorurați;
- pesticide organoclorurate și triazinice.

Pragurile de alertă și de intervenție sunt stabilite pe tipuri de folosințe a terenurilor (terenuri de folosință sensibilă și terenuri de folosințe mai puțin sensibile).

- Folosința sensibilă a terenurilor este reprezentată de utilizarea acestora pentru zone rezidențiale și de agrement, în scopuri agricole, ca arii protejate sau zone sanitare cu regim de restricții, precum și suprafețele de terenuri prevăzute pentru astfel de utilizări în viitor.

- Folosința mai puțin sensibilă a terenurilor include toate utilizările industriale și comerciale existente, precum și suprafețele de terenuri prevăzute pentru astfel de utilizări în viitor.

În cazul în care există incertitudini asupra unei folosințe de teren, se vor considera concentrațiile pragurilor de alertă și de intervenție pentru folosințe sensibile ale terenurilor.

- Dacă concentrațiile de poluanți în sol se situează sub valorile de alertă pentru folosința sensibilă a terenurilor, autoritățile competente nu vor stabili măsuri speciale.

- Dacă concentrațiile unuia sau mai multor poluanți din soluri depășesc pragurile de alertă, dar se situează sub pragurile de intervenție pentru folosința corespunzătoare a terenurilor, se consideră că există impact potențial asupra solului. În aceste situații autoritățile competente vor dispune măsuri de prevenire a poluării solului în continuare și de monitorizare suplimentară a surselor potențiale de poluare.

- Când concentrațiile unuia sau mai multor poluanți depășesc pragurile de intervenție pentru folosința existentă a terenului, se consideră că există impact asupra solului. În aceste situații utilizarea

zonei afectate pentru folosințe sensibile nu este permisă și folosința nu mai poate fi extinsă.

- Când pragurile de intervenție sunt depășite la unul sau mai mulți poluanți din sol pentru terenuri cu folosință sensibilă sau mai puțin sensibilă, autoritățile competente vor dispune executarea unui studiu de evaluare a riscului.

- Prelevarea de probe de soluri în scopul estimării nivelului de poluare se va face în conformitate cu prevederile Ordinului nr. 184/1997 al Ministerului Apelor Pădurilor și Protecției Mediului, privind procedura de realizare a bilanțurilor de mediu.

Reglementări privind condițiile de calitate ale factorului de mediu aer

Aer din zonele protejate. Condiții de calitate SR 12574 - 87

În țara noastră calitatea aerului din zonele protejate este reglementată de S.R. 2574 - 87. Standardul se referă la aerul atmosferic și stabilește concentrațiile maxime admise ale unor substanțe poluante în aerul zonelor protejate.

Concentrațiile maxime admise sunt astfel stabilite încât prin respectarea lor să se asigure populația neprotejată împotriva efectelor nocive ale acestor substanțe.

Prezentul standard nu se referă la calitatea aerului din atmosfera zonei de muncă.

Prin concentrație medie lunară sau anuală se înțelege media aritmetică a concentrațiilor medii zilnice obținute în perioada respectivă. Pentru calculul concentrației medii lunare sunt necesare minimum 15 valori medii zilnice, iar pentru calculul concentrației medii anuale sunt necesare minimum 100 valori medii zilnice, uniform repartizate pe perioada respectivă de timp.

Reglementările privind condițiile de calitate ale factorului de mediu apă

Pentru a asigura menținerea calității resurselor de apă trebuie respectată calitatea efluenților deversati în acestea, constituiți din apele uzate rezultate din diferite activități.

Reglementările în vigoare existente se referă la calitatea apelor uzate deversate direct în resursele de apă și la apele uzate deversate în canalizările de ape uzate ale localităților.

Normativul privind stabilirea limitelor de încărcare cu poluanți a apelor uzate evacuate în resursele de apă este „NTPA-001” -- 1997.

Normativul a fost aprobat prin ordinul nr. 730-1997 al Ministerului Apelor Pădurilor și Protecției Mediului, Ministerului Lucrărilor Publice și Amenajării Teritoriale și Ministerului Sănătății.

- În scopul protecției oricărei forme de poluare și al refacerii calității apelor, evacuarea în resursele de apă a apelor uzate cu conținut de substanțe poluante se poate face numai în condițiile prevederilor Legii Apelor nr. 107/1996 și cu respectarea normativului menționat.

- Normativul menționat are drept scop stabilirea condițiilor de calitate a apelor uzate înainte de evacuarea acestora în resursele de apă, precum și valorile limită admisibile ale principalilor indicatori de calitate ai acestor ape.

- Domeniul de aplicare a normativului cuprinde ape uzate de orice natură, cum ar fi: ape uzate menajere, industriale, agrozootehnice, de mină sau de zăcământ, evacuate prin sisteme amenajate, de incendiu, provenite din procese tehnologice proprii, precum și ape uzate mixte și care au fost sau nu epurate.

- Restricțiile privind evacuarea apelor uzate în resursele de apă prevăd că acestea nu trebuie să conțină:

- a) Substanțe poluante cu grad ridicat de toxicitate cum sunt:

- compuși organohalogenati și substanțe care pot forma asemenea compuși în mediul acvatic;

- compuși organofosforici;

- compuși organostanici;

- substanțe cu proprietăți cancerigene în mediu acvatic;

- compuși organici ai mercurului;

- compuși organosilicici și substanțe care pot forma asemenea compuși în mediul acvatic;

- uleiuri minerale persistente și hidrocarburi de origine petrolieră persistente;

- deșeuri radioactive care se concentrează în mediu sau în organismele acvatice;

- substanțe sintetice persistente care pot rămâne în suspensie, decantare sau flotare, deranjând utilizarea apei.

- b) Materii în suspensie, care ar putea produce depuneri în albiile minore ale cursurilor de apă sau în cuvele lacurilor;

- c) Substanțe care pot conduce la creșterea turbidității formarea spumei sau la schimbarea proprietăților organoleptice ale resurselor de apă față de starea naturală a acestora.

- Apele uzate provenind de la spitalele de boli infecțioase, sanatorii TBC, instituții de pregătire a preparatelor biologice (seruri și vaccinuri),

de la unități zootehnice și abatoare nu pot fi evacuate în resursele de apă fără a fi supuse în prealabil dezinfecției.

• Prevederile actului normativ menționat se aplica și la evacuarea apelor uzate în soluri permeabile sau în depresiuni cu scurgere asigurată natural.

Normativul „NTPA – 002”/97 privind stabilirea limitelor de încărcare cu poluanți a apelor uzate evacuate în rețelele de canalizare ale localităților

Dispozițiile acestui act normativ se refera la calitatea apelor uzate provenite din activități sociale sau economice ce urmează a fi evacuate în rețelele de canalizare ale localităților. Normativul se referă la apele uzate evacuate direct în stațiile de epurare.

Normativul are ca scop stabilirea condițiilor în care se acceptă evacuarea apelor uzate în canalizările publice ale localităților, astfel încât să se asigure protecție și funcționarea normală a acestora, precum și protejarea mediului de efectele descărcărilor de ape uzate.

Restricțiile privind evacuarea apelor uzate în rețelele de canalizare interzic prezența în apă a următoarelor substanțe:

- Materii în suspensie, a căror cantitate, mărime naturală constituie un factor activ de erodare a canalelor, provoacă depuneri sau stânjenesc curgerea normală.

- Substanțele cu agresivitate chimică asupra materialului din care sunt realizate rețelele de canalizare și stațiile de epurare a apelor uzate din localități;

- Substanțe de orice natură care plutitoare sau dizolvate în stare coloidală sau de suspensie pot stânjeni exploatarea normală a canalelor și stațiilor de epurare a apelor uzate sau care împreună cu aerul pot forma amestecuri explozive cum sunt: benzina, benzenul, eterul, cloroformul, acetilena, sulfura de carbon și alți solvenți, dicloretilena și alte hidrocarburi clorurate, apa sau nămolul din generatoarele de acetilenă.

- Substanțe toxice sau nocive care sigure sau în amestec cu apa din canalizare pot pune în pericol personalul de exploatare a rețelelor de canalizare și a stațiilor de epurare.

- Substanțe cu grad ridicat de pericolozitate:

a) metale grele și compuși lor;

b) compuși organici halogenați;

c) compuși organici cu fosfor și/sau staniu;

d) agenți de protecție a plantelor, pesticide, erbicide, insecticide,

etc.;

e) substanțe chimice toxice carcinogene, materiale mutagene (acrilonitril, benzpiren, benzantracen, hidrocarburi policiclice aromatice, cianuri și altele);

f) substanțe radioactive, inclusiv reziduuri.

- Substanțe care degajă mirosuri neplăcute;

- Substanțe colorante;

- Substanțe inhibitoare ale procesului de epurare a apelor uzate sau de tratare a nămolului;

- Substanțe organice greu biodegradabile, în cantități care pot influența negativ procesul de epurare al treptei biologice.

• Apele uzate provenite de la unități medicale și veterinare curative sau profilactice, întreprinderi de ecarisaj, etc. care produc contaminarea cu agenți patogeni, pot fi evacuate în rețelele de canalizare ale localităților numai după dezinfecție, sterilizare, conform legislației sanitare în vigoare.

Reglementări privind condițiile de calitate a solului

Aceste reglementări sunt precizate în ordinul nr. 756/97 al Ministerului Apelor Pădurilor și Protecției Mediului și include pragurile de alertă și pragurile de intervenție pentru concentrațiile agenților poluanți în soluri.

Datele sunt prezentate capitolul 3 pentru următoarele categorii de compuși poluanți:

- compuși anorganici;

- hidrocarburi aromatice, hidrocarburi din petrol,

- compuși organici organoclorurați;

- pesticide organoclorurate și triazinice.

Norme de limitare preventivă generală a emisiilor de poluanți în atmosferă

Pentru prevenirea poluării mediului înconjurător, Ministerul Apelor Pădurilor și Protecției Mediului a emis ordinul nr. 462/1993, prin care se aprobă:

- Condițiile tehnice privind protecția atmosferei;

- Norma metodologică privind determinarea emisiilor de poluanți atmosferici produși de surse staționare.

Prezentele condiții tehnice au drept obiectiv, prin stabilirea de norme de limitare a emisiilor în atmosferă pentru poluanți, protecția omului, a animalelor și vegetației, a biotopurilor și biocenozelor lor, a apei, solului și materialelor împotriva poluării atmosferice ce pot genera vătămare sau disconfort.

Acestea se aplică următoarelor domenii:

- emisiilor produse de surse staționare, de vehicule și infrastructuri destinate transporturilor;

- emisiilor produse de instalațiile de ardere.

În sensul prezentelor condiții tehnice se definesc următorii termeni:

- *Emisie de poluanți*: eliminarea în atmosferă a unor poluanți solizi, lichizi sau gazoși din surse punctiforme sau de suprafață;

- *Norme de limitare preventivă a emisiilor*, norme privind valorile concentrațiilor maxime de poluanți admise a fi eliminate în atmosfera de către diferitele activități antropice.

Emisia de poluanți este caracterizată prin:

- *concentrație*: masa substanțelor eliminate în aer de o sursă, în raport cu volumul efluenților gazoși, exprimată în mg/m^3 ;

- *debit masic*: masa substanțelor eliminate în aer de o sursă în unitatea de timp, exprimată în g/h.

BIBLIOGRAFIE

- Albu C. și colab. – 1974, *Enciclopedie de chimie*. Editura Enciclopedică București.
- Alexander M. – 1994, *Biodegradation and Bioremediation*, Academic Press, San Diego, New York, Boston.
- Anonymus, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Ed. 15 APHA Washington, 1981.
- Antonescu C.S. – 1967, *Biologia apelor*, ed. a 2-a revizuită, Universitatea București.
- APHA 1992. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 18th edition. American public health association (APHA), American water works association (AWWA), Water pollution control federation (WPCF). Washington, DC.
- Balintoni Mihaela, Mocanu R., Marin N., 1979. *Agrochimie - Lucrări practice*. Reprografia Universității din Craiova.
- Barbault R., 1995. *Ecologie generale, structure et fonctionnement de la biosphere*. Ed. Masson.
- Barbault R., 1997. *Teoria gestiunii mediului și a resurselor naturale*. Ed. Grant.
- Barbu Cristina Mihaela, Selișteanu Sandra Adina 2005, *Protecția mediului și economia protecției mediului*, Editura Sitech, Craiova.
- Baumbach, G. - *Air Quality Control*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1996.
- Becherescu Cornel, 1998. *Agrochimie*. Reprografia Universității din Craiova.
- Begom M., Harper J. L., Townsend Cr. – 1986, *Ecology – individual populations and communities*, sin. Assoc. Inc. publ. - Sunderland, Massachusetts.
- Berca Mihai – 2000, *Ecologie generală și protecția mediului*, Editura Ceres București.
- Berca Mihai – 2000, *Ecologie generală și protecția mediului*, Editura Ceres, București.
- Boișteanu Taisia – 1980, *Hidrobiologia*, Univ. A.I.Cuza Iași

- Bolt G.H., Bruggenwert M.G.M. 1976. Soil chemistry - A. Basic Elements, Elsevier Scientific Publishing Company, New York.
- Borlan Z., Hera Cr. 1973. Metode de apreciere a stării de fertilitate a solurilor în vederea folosirii raționale a îngrășămintelor. Ed. Ceres. București.
- Botnariuc, N., Vădineanu, A., 1982, *Ecologie*, Ed. Didactică și pedagogică, București.
- Brown, L.R. – 1987, *Oil-degrading microorganisms*. Chem. Eng. Prog. 35-40, 1987.
- Bruhl, C, Crutzen P. J. - *Ozone and Climate Change in the light of the Motreal Protocol*. Ambio, vol. 19, 1990.
- Bucur Aurelia – 1999, *Elemente de chimie a apei*, Editura *H*G*A* București.
- Burtică Georgeta și colab. – 2005, *Poluanții și mediul înconjurător*, Editura Politehnică Timișoara.
- Buzgariu Wanda, Caloianu Matria – 1997, *Histopatological aspect in liver of fish maintained in water with low deuterium content*, Rom. Journ. Of Biological Sciences 1.
- Buzgariu Wanda, Caloianu Matria – 1997, *Histopatological aspect in liver of fish maintained in water with low deuterium content*, Rom. Journ. Of Biological Sciences 1.
- Calow, P., (ed.), 1994, *Handbook of Ecotoxicology*, vol. 2, Oxford: Blackwell.
- Călinoiu Maria - 2006, *Știința solului*, Editura Sitech, Craiova.
- Cernescu N., 1941 Humusul și raportul C:N în profilele zonale de sol, *Știința solului* nr.7, București.
- Chapman D. – 1996, *Water quality assessments. A guide to use of biota, sediments and water in environmental monitoring*, 2nd edition. Chapman&Hall, London.
- Chatel et al., 1968, citat de Eliade Gh. și colab., în: *Bazele biologice ale fertilității solului*, Editura Ceres, 1983.
- Chilton J. – 1996, *Groundwater*. In: D. Chapman & Ed. Water quality assessments. A guide to use of biota, sediments and water in environmental monitoring. 2nd edition. Chapman&Hall, London.
- Cioclac A. – 1997, *Elemente de ecologie acvatică*, Ed. Pax Aura Mundi, Galați.
- Cîrțină Daniela – 2005, *Poluarea apelor*, Editura Sitech, Craiova.

- Constantinescu G.C. – 2001, *Chimia mediului – hidrochimia*, Editura Uni-Press, București.
- Cook, S.E.K., 1976, Quest for an index of community structure sensitive o water pollution, *Environ. Pollut.*
- Cosma C., Jurcuț, T. – *Radonul și mediul înconjurător*, Editura Dacia, Cluj-Napoca, 1996.
- Dalyan U., Harder H. and Hopner Th. – 1990, *Hydrocarbon biodegradation in sediments and soils. A systematic examination of physical and chemical conditions -- Part. II. pH values*. Erdol & Kohle, Erdgas, Petrochimie, 43, 435-342.
- Dan Florian, Dan Carmen-Eva – 2002, *Combustibili, poluare, mediu*, Editura Dacia, Cluj-Napoca.
- Davidescu D., Davidescu Velicica, 1971. Teoria și practica agrochimică a solurilor acide și sărăturoase. Red. Revist. Agric. București.
- Davidescu D., Davidescu Velicica, 1981. Agrochimie modernă. Ed. Academiei Române.
- Davidescu Velicica și colab. – 1992, *Poluarea mediului. Surse-Combatere*, Editura I.A.N.B București.
- Davidescu, Velicica și colab. - *Poluarea mediului. Surse – Combatere*, Editura IAMB, București, 1992.
- De Noyelles, F., Kettle, W.D., Sinn, D.E., 1982, *The responses of plankton communities to Atrazine, the most heavily used pesticide in the United States*, Ecology.
- Delwiche C.C., 1970. The nitrogen cicle. Sci. Amer 223.
- Diudea M., Tudor Ștefania, Igna Aurelia – 1986, *Toxicologia acvatică*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca.
- Elsom, D. - *Athmospheric Pollution*, Basil Blackwell, Oxford, 1987.
- Europen Envirionment Agency 1999. Environment in the European Union at the turn of the century. Luxemburg Office.
- Friedrich, G. and Viehweg, M. – 1987, *Measurement of chlorophyll-fluorescence within Rhine-monitoring-results and problems*. Archiv fur Hydrobiologie Beihefte Ergebnisse der Limnologie, 29, 117-122.
- Gavrilescu Elena - 2006, *Calitatea apei. Evaluarea ecosistemelor acvatice*, vol. II, Editura Sitech, Craiova.
- Gavrilescu Elena – 2006, *Calitatea apei. Poluarea mediului acvatic*, vol. I, Editura Sitech, Craiova.

- Gavrilescu Elena, Olteanu I. – 2003, *Calitatea mediului (I). Metode de analiză (sol)*, Editura Universitaria, Craiova.
- Gavrilescu Elena, Olteanu I. – 2003, *Calitatea mediului (II). Monitorizarea calității apei*, Editura Universitaria, Craiova.
- Gavrilescu Elena, Olteanu I. – 2003, *Calitatea mediului (III). Metode de analiză și monitorizarea aerului*, Editura Universitaria, Craiova.
- Ghimicescu G. și colab. – 1974, *Chimia și controlul poluării apei*. Editura Tehnică, București.
- Gruy K., Kriston E. – 1995, *In situ bioremediations of hydrocarbons in soil*. J. Soil Contam. 4, 163-173.
- Haiduc Iovanca – 2006, *Chimia verde*, Editura Fundației pentru Studii Europene, Cluj-Napoca.
- Haiduc Iovanca, Bodoș Liviu – 2005, *Chimia mediului și poluanți chimici*, Editura Fundației pentru Studii Europene, Cluj-Napoca.
- Hermann H.H. și colab. – 1990, *Chimical water and wastewater treatment* springer.
- Huet M. – 1980, *Qualite's de eaux oxigen pour le poisson*, Hydrobiologie Groenendael.
- Ionel Ioana, Ungureanu C. 1996, *Termoenergetica și mediul*, Editura Tehnică, București, 1996.
- Ionescu Alex. și colab. – 1981, *Protecția mediului înconjurător și educația ecologică*, Editura Ceres București.
- Ionescu T., Constantinescu S., Murgoci G., Motoc M. - 1968, *Analiza apelor (naturale, potabile, industriale, reziduale)*, Ed. Tehnică, București.
- Jackson M.L., 1958, *Soil chemical analysis*, Constable and co. Ltd. London.
- Kemphorne O., Allmaras R.R. Errors of observation in Methods of Soil Analysis Part. I Series Agronomy nr. 9 Medison-Wiscousin.
- Lixandru Gh. – 2003, *Sisteme integrate de fertilizare în agricultură*, Iași.
- Lixandru Gh., Calancea L., Caramete C., Marin N., Goian M., Hera Cr., Borlan Z., Răuță C., 1990. *Agrochimie*. Ed. Did. Ped. București.
- Mănescu S. și colab. – 1984, *Tratat de Igienă*, Vol. I, Editura Medicală București.

- Mănescu S. și colab. - *Chimia sanitară a mediului*, Editura Medicală, București, 1994.
- Mohan Gh., Ardelean A. - *Ecologia și protecția mediului*, Editura Scaiul, București, 1993.
- Moseley, C. - *Indor Air Quality problems*. Journal of Environmental Health, vol. 53, 1990.
- Mustăță, Gh. – 2000, *Hidrobiologie*, Editura Universității „Al. I. Cuza” Iași
- Negulescu M., Vaicum L., Pătru C., Ianculescu S., Bonciu G., Pătru O., 1995. *Protecția mediului înconjurător*. Ed. Tehnică București.
- Negulescu Mircea Gh. și colab. – 1968, *Epurarea apelor uzate industriale*, Editura Tehnică, București.
- Negulescu, M., Ianculescu, S. – 1995, *Protecția mediului înconjurător*, Ed. Tehnică, București.
- Negulescu, N. și colab. - *Protecția mediului înconjurător*, Editura Tehnică, București, 1995.
- Nicolae F., Mihail D., 2002. *Știința solului în România în secolul al XX-lea*, Ed. Cartea pentru toți, București.
- Obrejeanu Gr., 1964. *Metode de cercetare a solului*. Ed. Academiei Române.
- Pasquill, F., Smith, F. B. - *Athmospheric Diffusion* (ediția a 3-a), Ellis Horwood Ltd., Chichester, Marea britanie, 1983.
- Pătroiescu C. și colab. – 1980, *Analiza apelor*, Editura Scrisul Românesc, Craiova.
- Platon Victor – 1997, *Protecția mediului și dezvoltarea economică*. Ed. Did. Ped. R.A.
- Popa Roxana-Gabriela – 2004, *Poluarea aerului*, Editura Sitech, Craiova.
- Racoceanu Cristinel, Popa Roxana-Gabriela - 2004, *Protecția și depoluarea aerului: Îndrumător de proiecte*, Editura Sitech, Craiova.
- Ramade, F. – 1981, *Ecology of Natural Resources*, Univ. of Hull.
- Răuță C. și colab. – 1979, *Poluarea și protecția mediului înconjurător*, Editura Stiințifică și Enciclopedică București.
- Reiss Aurora, 2003 – *Poluarea și protecția mediului*, Editura Sitech, Craiova.
- Rojanschi V. – 1995, *Gospodărirea apelor*, Universitatea Ecologică București.
- Rojanschi V. Bran Florina, Diaconu Gheorghița. 1992. *Protecția și ingineria mediului*, Ed. Economică București.

- Rojanschi V. și colab. - 1997, *Protecția și ingineria mediului*. Editura economică București.
- Rowland, F.S. - *Stratosferic ozon depletion by chloro-fluorocarbons*. Ambio, vol. 19, 1990.
- Savin C. - 2001, *Hidrologia râurilor - teoretică și aplicată*, Editura Reprograph, Craiova.
- Savin C. - 2005, *Hidrologie și protecția calității apelor*, Editura Sitech, Craiova.
- Teușdea V. - *Protecția mediului*, Editura Fundației "România de Măine", București, 1998.
- Teușdea, V. 2000. *Protecția mediului*, Ed. Fundației "România de mâine", București.
- Toti M. și colab. - 2003, *Metodologia de remediere a solurilor poluate cu țiței cu ajutorul microorganismelor specifice selecționate din microflora autohtonă*. Editura GNP MINISCHOOL, București.
- Toti M., Dumitru M., Constantin Carolina - 1999, *Poluarea cu petrol și apă sărată a solurilor din România*. Ed. RisoPrint Napoca, 227 pag., 1999.
- Trușăș V. - 1975, *Hidrochimie*, Tipografia Universității București.
- Tumanov S. - *Calitatea aerului*, Editura Tehnică, București, 1989.
- Tumanov Sergiu - 1989, *Calitatea aerului*, Editura Tehnică, București.
- U.N., *Protection des ressources en eau et des écosystèmes aquatiques*, ECE/UNVWA/31, Série de l'Eau No. 1, 1994.
- Varduca Aurel - 2000, *Protecția calității apelor*, Editura *H*G*A* București.
- Vișan, S., Angelescu A., Alpopi C. - 2000, *Mediul înconjurător - poluare și protecție*, Editura Economică, București.
- Voicu Victor - 2002, *Combaterea noxelor în industrie*, Editura Tehnică, București.
- Voiculescu Anca-Rovena, Dumitru Mihai, Toti Mihai - 2005, *Decontaminarea solurilor poluate cu compuși organici*, Editura Sitech, 2005.
- Zamfir, Gh. - 1979, *Efectele unor poluanți și prevenirea lor*, Editura Acad. R.S.R., București.
- *** Colecția de Standarde privind calitatea solului, București, 1980 - 2000.
- *** Directiva 2000/69/CE a Parlamentului European și a Consiliului din 16 noiembrie 2000 privind valorile limită pentru benzen și

monoxidul de carbon în aer, Jurnal Oficial L 313, 13/12/2000
P. 0012-0021

- *** - Directiva 2002/3/CE a Parlamentului European și a Consiliului privind valorile limită pentru ozon.
- *** - Directiva Consiliului 96/62/EC din 27 septembrie 1996 privind estimarea și managementul calității aerului, Jurnal Oficial L 296, 21/11/1996 P. 0055-0063
- *** - Directiva Consiliului 1993/30/EC din 22 aprilie 1999 privind valorile limită pentru dioxidul de sulf, dioxidul de azot și oxizii de azot, particule și plumb în aer, Jurnal Oficial L 163, 29/06/1999 P. 0041-0060
- *** - Environment Performance Review of Romania., Comisia Economică pentru Europa, Comisia privind Politica de Mediu, discutată și aprobată în a opta sesiune a Comisiei privind Politica de mediu, septembrie 2001.
- *** - Exceedance of Ec Ozone Threshold Values in Europe in 1998., CENTRUL EUROPEAN PRIVIND CALITATEA AERULUI., RIVM NILU NOA DNMI., PHARE - SUBIECTE LEGATE DE CALITATEA AERULUI, AEAT CHMI SHMU DASY., Rezumat bazat pe informațiile raportate în cadrul Directivei Consiliului 92/72/EEC privind poluarea aerului prin ozon
- *** - Factori de emisie - Poluarea atmosferică - AaP 42/1968, MAPPM, 1992.
- *** - Standarde, Norme, Legi și alte acte de reglementare privind protecția mediului.
- *** - STAS 10331/92, Puritatea aerului. Principii și reguli generate de supravegherea calității aerului.
- *** - STAS 12574/87, Aer din zonele protejate.
- *** AQUA, 1975-1990
- *** Colecție Standarde, STAS de analiza apei de suprafață și potabile.
- *** Compendium de norme ISO, Environment Qualite de l'eau, Methodes chimique.
- *** Directive OMS/271, 1991.
- *** Norme de calitate OMS si CEE pentru apa potabilă.
- *** Water Environment Research, 1980-1990.

Web bibliografie

***, <http://uwsp.edu/water>

***, <http://edis.iflas.ufl.edu>, *Groundwater and Pesticides*

***, <http://ohioline.osu.edu>, *Pesticides and Groundwater Contamination*, Bulletin Extension

***, <http://www.italocorotondo.it>, *Water Pollution*

***, <http://greanpeace.ro>, *Nitrații în apa potabilă*.

CUPRINS

Introducere	5
Capitolul I	
Surse de poluare și poluanți ai atmosferei	9
1. Noțiuni privind poluarea aerului.....	9
1.1. Surse de poluare a atmosferei	10
1.1.1. Clasificarea surselor de poluare după origine	10
1.1.1.1. Surse naturale și poluanți specifici ai aerului	12
1.1.1.2. Surse artificiale	16
1.1.2. Clasificarea surselor de poluare după formă	25
1.1.3. Clasificarea surselor de poluare după înălțime.....	25
1.1.4. Clasificarea surselor de poluare după mobilitate.....	25
1.1.5. Clasificarea surselor de poluare după regimul de funcționare	28
1.1.6. Clasificarea surselor de poluare după tipul de activitate	28
1.2. Tipuri de poluanți și efectele acestora	29
1.2.1. Oxigenul	29
1.2.2. Ozonul.....	29
1.2.3. Derivați ai carbonului	33
1.2.3.1. Monoxidul de carbon.....	34
1.2.3.2. Bioxidul de carbon.....	35
1.2.3.3. Hidrocarburile.....	37
1.2.3.4. Fenolul	38
1.2.3.5. Aldehidele.....	38
1.2.3.6. Metanul	39
1.2.4. Derivați ai azotului	39
1.2.4.1. Oxizii de azot.....	39
1.2.5. Compuși ai sulfului.....	42
1.2.5.1. Oxizii de sulf.....	42
1.2.6. Combinația oxizilor cu alți poluanți	45
1.2.7. Hidrogenul sulfurat	46
1.2.8. Compuși ai clorului.....	47
1.2.9. Alte gaze în urme.....	48
1.2.10. Prafurile industriale	49
1.2.11. Metalele grele și compușii lor	58
1.2.11.1. Plumbul	58

1.2.11.2. Mercurul	59
1.2.11.3. Arsenul	61
1.2.11.4. Cromul	63
1.2.11.5. Cadmiul.....	64
1.2.11.6. Cuprul	65
1.2.11.7. Zincul	66
1.2.11.8. Seleniul	66
1.2.12. Forme speciale de poluare	67
1.2.12.1. Substanțele radioactive	67
1.2.12.2. Pesticidele	70
1.2.12.13. Erbicidele	71
1.2.12.4. Fungicidele	71
1.2.12.5. Raticidele	71
1.2.12.6. Detergenții	71
1.2.12.7. Microorganisme	72
1.3. Acțiunea poluării aerului asupra sănătății populației	72
1.4. Legislație privind protecția aerului	76

Capitolul II

Surse de poluare și poluanți ai apei	95
2. Noțiuni privind poluarea apelor.....	95
2.1. Principalele surse de poluare a apelor	97
2.1.1. Surse naturale de poluare.....	98
2.1.2. Surse artificiale de poluare	101
2.1.3. Ape uzate	103
2.1.3.1. Ape uzate din industria chimică organică de sinteză.....	107
2.1.3.2. Ape uzate provenite de la industrializarea lemnului, stufului și paielor	112
2.1.3.3. Ape uzate provenite din industria petrolului	113
2.1.3.4. Ape uzate provenite din industria textilă.....	114
2.1.3.5. Ape uzate din industria pielăriei	115
2.1.3.6. Ape uzate din industria alimentară	116
2.1.3.7. Ape uzate din industria chimiei anorganice	123
2.1.3.8. Ape uzate din industria minieră.....	126
2.1.3.9. Ape uzate din industria siderurgică și metalurgică	128
2.1.3.10. Ape uzate din industria materialelor de construcții	133
2.1.3.11. Ape uzate de la extracția și industrializarea substanțelor radioactive.....	136
2.1.3.12. Ape uzate de la centralele termoelectrice	137
2.2. Procese desfășurate în emisar în urma deversării apelor uzate	138

2.2.1. Procese chimice	139
2.2.2. Procese fizice	143
2.2.3. Procese fiziologice	145
2.2.4. Procese biologice	147
2.3. Autoepurarea apelor de suprafață	151
2.3.1. Factorii care influențează procesul de autoepurare	154
2.3.2. Principalele grupe de organisme cu rol în procesul de autoepurare	166
2.3.3. Procese aerobe și anaerobe în autoepurarea apelor	168
2.3.4. Ciclurile principalelor elemente chimice în cursul autoepurării ...	171
2.3.5. Dinamica dezoxigenării și reaerării apei în procesul de autoepurare	177
2.3.6. Bilanțul oxigenului dizolvat în apele de suprafață	185
2.3.7. Autoepurarea bacteriană a apelor de suprafață	188
2.3.8. Autoepurarea solurilor și a straturilor acvifere subterane	190
2.4. Dinamica poluării apelor	191
2.5. Măsurile de prevenire și combatere a poluării apelor	194
2.5.1. Apele de suprafață	194
2.5.2. Apele subterane	199
2.6. Tipuri de poluanți și efectele acestora	211
2.6.1. Substanțele biogene	211
2.6.2. Gazele solvite în apă	216
2.6.3. Substanțele organice solvite în apă	222
2.6.4. Ionii metalici	222
2.6.5. Reziduul fix	227
2.6.6. Substanțele radioactive din apele naturale	228
2.6.7. Compușii organici refractari	229
2.6.8. Pesticidele	231
2.6.9. Detergenții și detergența	240
2.6.10. Policloro-bifenili	243
2.6.11. Policlorodibenzodioxine (PCDD) și policlorodibenzofurani (PCDF)	244
2.7. Reglementări privind evaluarea poluării apelor	246
2.7.1. Reglementări privind condițiile de calitate ale factorului de mediu apă	247
2.7.2. Normativul „NTPA - 002/97”	248

Capitolul III

Surse de poluare și poluanți ai solului	265
3. Noțiuni privind poluarea solului	265
3.1. Clasificarea solurilor poluate	267

3.2. Surse de poluare a solului	274
3.2.1. Surse de poluare și degradare interioară a solului	274
3.2.2. Surse de poluare exterioară a solului	278
3.2.3. Surse de poluare cu metale grele	300
3.2.3.1. Reținerea și mobilitatea metalelor grele în soluri	303
3.3. Poluanții solului	306
3.3.1. Pesticidele	306
3.3.1.1. Insecticide organoclorurate	308
3.3.1.2. Insecticide organofosforice	309
3.3.1.3. Insecticide carbamice	310
3.3.1.4. Piretroizi sintetici	310
3.3.1.5. Erbicide pe bază de acizi fenoxi-alchil carboxilici clorurați	311
3.3.1.6. Clorofenoli	314
3.3.2. Poluanții biogeni	314
3.3.3. Metale grele	315
3.4. Evaluarea poluării solului	320

Capitolul IV

Reglementări privind evaluarea poluării mediului	327
--	-----

Bibliografie	367
--------------------	-----

Cuprins	375
---------------	-----

Tipărit în România

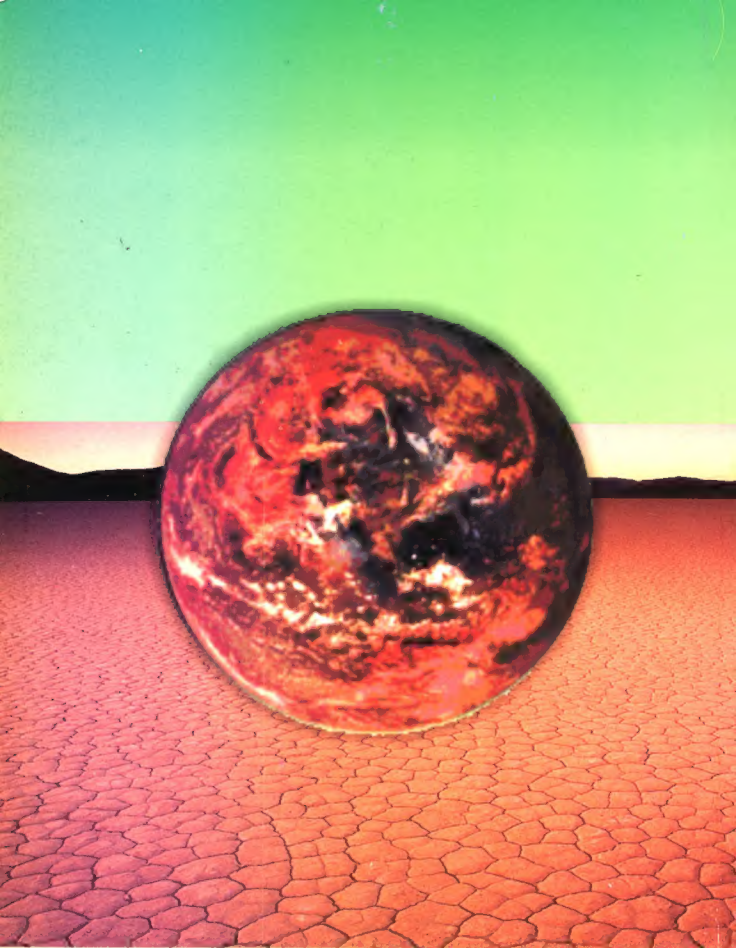


Craiova, Str. Romul, bl. T1

Tel./fax: 0251 414 003

Mobil: 0722 216 509; 0741 205 715

e-mail: sitech@rdslink.ro



ISBN: 978-973-746-462-0